



Facultad

de

Ciencias

**CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO EN
SEDIMENTOS ARQUEO-PALEONTOLÓGICOS POR
ESPECTROSCOPIA RAMAN**

**(CHARACTERIZATION OF IRON OXIDES IN
ARCHAEO-PALEONTOLOGICAL SEDIMENTS WITH
RAMAN SPECTROSCOPY)**

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autora: Irene Romo Díez

Director: Fernando Rodríguez González

Junio - 2021

Agradecimientos

A mi tutor Fernando Rodríguez, por guiarme en este trabajo y ayudarme en todo lo que le ha sido posible, y a Jesús A. González, por colaborar con la toma de medidas y socorrerme cuando lo he necesitado.

A Josep M^a Parés, por prestarse a colaborar en este proyecto, hacernos llegar las muestras y por su inestimable ayuda para llevarlo todo a cabo.

A Marina T. Candela, José A. Barreda, Imanol de Pedro y Fernando Aguado, por dedicar su tiempo a ayudarme a realizar este proyecto.

A mis padres, por apoyarme siempre y darme los mejores consejos, y a mis amigos por hacerlo todo mal o bien, pero juntos.

Resumen

Se ha realizado un estudio de cuatro muestras de sedimento disgregado procedentes de la misma columna estratigráfica del yacimiento de Gran Dolina, parte de los Yacimientos Arqueológicos de la Sierra de Atapuerca (Burgos). Las muestras se han sometido a difracción de rayos X y espectrometría Raman para obtener su composición y variabilidad entre estratos. Se ha prestado especial atención a la presencia y variación de óxidos de hierro. Los resultados indican la presencia de calcita, cuarzo, hematita, magnetita, diversas arcillas de la familia de las kaolinitas, moscovita, illita e hidroxiapatita. Se ha constatado la utilidad de la técnica Raman empleada para estudiar detalladamente muestras procedentes de yacimientos arqueológicos.

Palabras clave: espectroscopía Raman, yacimientos arqueológicos

Abstract

Four loose sediment samples obtained from the same stratigraphic column from the Gran Dolina site in the Archaeological Site of Sierra de Atapuerca (Burgos) have been carefully studied. The samples have been examined using X-Ray diffraction and Raman spectroscopy in order to obtain their composition and the variation between layers. The presence and variance of iron oxides has been closely studied. The results include the presence of calcite, quartz, hematite, magnetite, several clays from the kaolinite family, muscovite, illite and hydroxyapatite. The Raman spectroscopy technique's advantages in the analysis of archaeological samples have been verified.

Tabla de contenidos

Agradecimientos	I
Resumen	II
1. Introducción	1
2. Técnicas experimentales	4
2.1. Sistema de estudios	4
2.2. Técnicas de caracterización	8
3. Resultados	16
3.1. Difracción de rayos X	16
3.2. Análisis Raman	18
4. Discusión y conclusiones	37
4.1. Discusión de resultados	37
4.2. Conclusiones	41
A. Apéndice	47
A.1. Tablas de referencia	47

1 Introducción

El estudio de los restos fósiles con objeto de entender la historia natural de nuestro planeta no está limitado a la identificación y datación de los mismos, sino que mas bien su adecuado análisis implica la observación de otros muchos factores. El medio sedimentario donde se hallan los restos que son objeto de estudio de la paleontología es casi tan importante como los restos en sí, dado que conocer su origen e historia es absolutamente necesario a la hora de contextualizar los objetos y entender de forma conjunta el yacimiento donde se trabaja [40]. Disponer de herramientas de datación adecuadas para trabajar en las escalas que los yacimientos requieran es de vital importancia [16], pero una comprensión de la composición, estructura, procesos químicos y biogénicos de los materiales es determinante a la hora de realizar interpretaciones paleoantropológicas [28].

Con materiales nos podemos referir tanto a los sedimentos en sí, en forma de grava, arena o limo, como a otros elementos presentes en un yacimiento que puedan aportar información. El estudio de conchas, cerámicas, pigmentos, herramientas, ornamentos y cualquier otro tipo de material que se encuentre en el terreno en cuanto a su composición, estructura, variedades morfológicas y estados tensionales puede resultar crucial a la hora de comprender la historia del yacimiento [42].

Para el estudio de la estructura de materiales existen diversas técnicas de caracterización, siendo especialmente útiles e ilustrativas las que se combinan con imágenes para ofrecer una mirada más exhaustiva de la composición elemental y molecular de la muestra [38]. Estas técnicas son empleadas en muy diversos campos de la ciencia, tales como la química, la medicina

o la biología, y por supuesto en el campo de la paleontología. Entre las múltiples técnicas se encuentran la difracción de rayos X, la espectroscopía infrarroja, la espectroscopía Raman, la fluorescencia de rayos X, la espectrometría de masas de ion secundario (SIMS) o los muy variados tipos de microscopía.

A la hora de trabajar con restos paleontológicos es muy importante tener en cuenta la fragilidad y singularidad de las muestras, por lo que es lógico favorecer el desarrollo y empleo de técnicas no destructivas que no impliquen una preparación de la muestra que sea inherentemente dañina para la misma. Se consideran destructivas las técnicas basadas en la ablación o pulverización de la muestra, mientras que las no destructivas se fundamentan en la interacción con radiación, prestando atención al posible daño que esta pueda causar sobre la muestra [1].

Además de tener en cuenta la conservación de la muestra, un factor a valorar es la capacidad de la técnica de llevar a cabo medidas *in situ*, es decir, sin desplazar los restos de su lugar original [29]. Ya sea por comodidad, por reducción de costes de desplazamiento de un gran número de muestras o por imposibilidad física de mover la muestra de su lugar de procedencia [3], las técnicas que permitan la movilidad de los instrumentos de medida resultan muy ventajosas.

De entre las técnicas arriba mencionadas, en el presente trabajo se ha empleado fundamentalmente la espectroscopía Raman. Se trata de una técnica no destructiva y móvil, que posibilita el análisis microscópico y posee gran versatilidad. Esto permite que se use para la exploración de muestras muy variadas, que se encuentren en cualquier estado, independientemente de su cristalinidad y naturaleza orgánica, inorgánica o mixta.

Además de no haber exigencia sobre las características del material, la espectroscopía Raman es especialmente apropiada para el estudio de restos arqueológicos y artísticos de toda clase, tales como maderas, material textil, papel, tintes, pigmentos... [3]. Por ejemplo, el análisis de pinturas rupestres es un claro ejemplo de la utilidad de un método portátil que permita analizar los colores y tinturas utilizados, así como la roca empleada como lienzo. Por añadidura, esta técnica también resulta útil en el estudio de la degradación de materiales orgánicos y minerales, lo cual es de vital importancia en el campo de la conservación de obras de arte o muestras arqueológicas [3].

En este estudio se ha empleado la técnica de espectrometría Raman para analizar cuatro muestras de sedimento disgregado procedentes del yacimiento de Gran Dolina, una de las zonas de excavación de los Yacimientos de la Sierra de Atapuerca (Burgos). Estas muestras nos han sido proporcionadas por el Dr. Josep M^a Parés Casanova, coordinador del programa de Geocronología y Geología del Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana (CENIEH), localizado en Burgos.

Los Yacimientos de la Sierra de Atapuerca son de gran interés en el mundo de la arqueología y la paleontología debido, entre otras cosas, al hallazgo de los restos homínidos de más antigüedad de Europa [12]. En el estrato TD6 del yacimiento de Gran Dolina se encontraron restos pertenecientes a la especie *H. antecessor* [4], datados con una edad de al menos 0.78 millones de años (Pleistoceno inferior) [41] [16] .

Las muestras han sido analizadas con el objetivo de recabar información sobre la composición de los sedimentos de la sección TD6 y algunas de las adyacentes, prestando especial atención a los óxidos de hierro, para así poder compararlas y demostrar la utilidad de la técnica Raman en estudios de estas características.

2 Técnicas experimentales

2.1. Sistema de estudios

Como se ha mencionado en la Introducción (1) de este trabajo, las muestras analizadas mediante espectroscopía Raman proceden de los Yacimientos de la Sierra de Atapuerca, situada a 15km al este de la ciudad de Burgos. Estos yacimientos, declarados Patrimonio de la Humanidad por la UNESCO en el año 2000 [37], fueron descubiertos y excavados debido a la trinchera socavada en la roca para la construcción de una línea de ferrocarril a finales del s. XIX. Las excavaciones donde se obtuvieron los primeros restos de homínidos se llevaron a cabo entre los años 70 y 90, bajo la dirección primero de Emiliano Aguirre, y posteriormente de Juan Luis Arsuaga, José María Bermúdez de Castro y Eudald Carbonell [11]. En 1997 se publicó el descubrimiento de los restos de *Homo antecessor* [4], el denominado homínido más antiguo del oeste de Europa, y los yacimientos han seguido proporcionando muy valiosa información arqueo-paleoantropológica desde el Pleistoceno hasta la actualidad [37].

La Sierra de Atapuerca forma parte del denominado corredor de la Bureba, y limita con la Sierra de la Demanda, en las estribaciones del Sistema Ibérico. Se sitúa en la cuenca del Duero y es regada por uno de sus afluentes, el río Arlanzón. Las terrazas fluviales de este río fueron las que dieron lugar al sistema de cuevas kársticas, 4.7km de ellas exploradas, donde se realizan las excavaciones arqueológicas [9]. Una parte de estas cuevas se abrieron al exterior durante el Pleistoceno Inferior [9], colmatándose con sedimentos donde se conservan todo tipo de restos arqueo-paleoantropológicos. Las principales cuevas incluyen el sistema Cueva Mayor-Cueva del Silo, la Sima del Elefante, Galería y Gran Dolina [37].

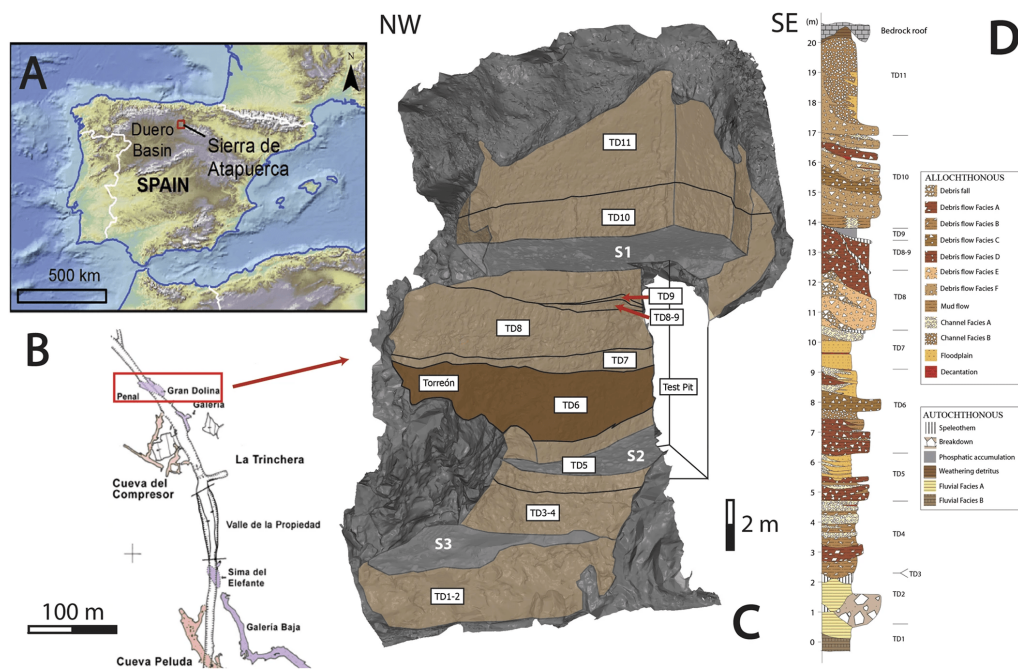


Figura 2.1: (A) Localización de la Sierra de Atapuerca. (B) Localización del yacimiento de Gran Dolina en la Trinchera. (C) Modelo 3D del yacimiento en 2012. En marrón los diferentes estratos, y en gris las paredes y techos de la cueva. (D) Unidades estratigráficas (TD1 a TD11) en facies sedimentarias del yacimiento de Gran Dolina [8].

El yacimiento del que proceden las muestras estudiadas en el presente trabajo es el de Gran Dolina, una cueva colmatada con 19m de sedimentos comúnmente divididos en 11 unidades litoestratigráficas o estratos [9] etiquetados como TD (Trinchera Dolina), numerados de abajo hacia arriba, tal y como se aprecia en la figura 2.2. TD1 y TD2 están formados por sedimentos autóctonos sin restos arqueológicos, y el resto de los estratos poseen sedimentos alóctonos con una gran cantidad de restos humanos, fósiles e industria lítica [9]. Tan solo en el estrato TD6 (donde se hallaron los restos del *H. antecessor*) se han encontrado más de 170 restos fósiles humanos, más de 200 piezas de industria lítica y miles de restos de vertebrados [39].

Los depósitos de sedimentos se suelen caracterizar en dos grandes grupos, denominados facies de entrada e interiores [40]. El primero se refiere a sedimentos poco ordenados o de bajo escogimiento, provenientes de los alrededores de la cueva y transportados por el agua o la gravedad. Estos son los sedimentos que se tomaron para las muestras analizadas en este trabajo.

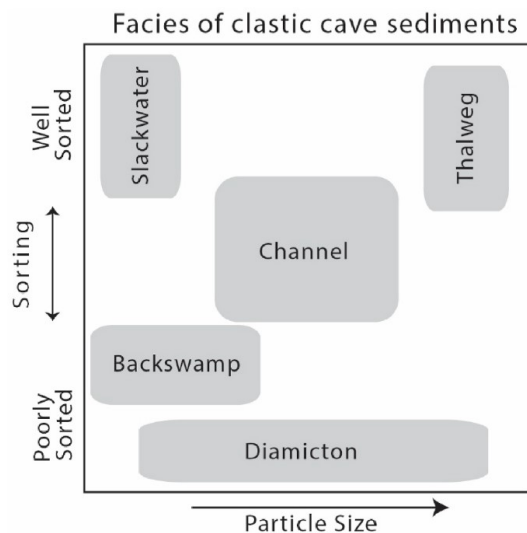


Figura 2.2: Clasificación de facies de sedimentos en cuevas atendiendo a criterios de tamaño de grano y grado de escogimiento [40].

Las muestras con las que se ha trabajado provienen de la misma columna, y el código numérico que las acompaña indica la altura, tal y como se muestra en la figura 2.3. Las etiquetadas como GD1 y GD2 provienen del estrato TD1, y la muestra etiquetada como GD3, del estrato TD5. Los primeros se tratan de arcillas y arena fina, mientras que los segundos están compuestos de grava y arena gruesa [40]. Observando el gráfico 2.2, los GD1 y GD2 se corresponden con los facies denominados *slackwater*, y los GD3 con los *channel/diamicton*, en términos de tamaño de partículas y grado de escogimiento [40].

Las etiquetas completas de las muestras son GD 106, GD 142, GD 250 y GD 349. A simple vista presentaban una apariencia de polvo rojizo con granos de diversos tamaños, tal y como se ve en la figura 2.4. Bajo el microscopio, las muestras eran muy heterogéneas, presentando granos de colores rojizos, grises, blancos brillantes y también de tonos más oscuros, con muy variable tamaño y grosor.

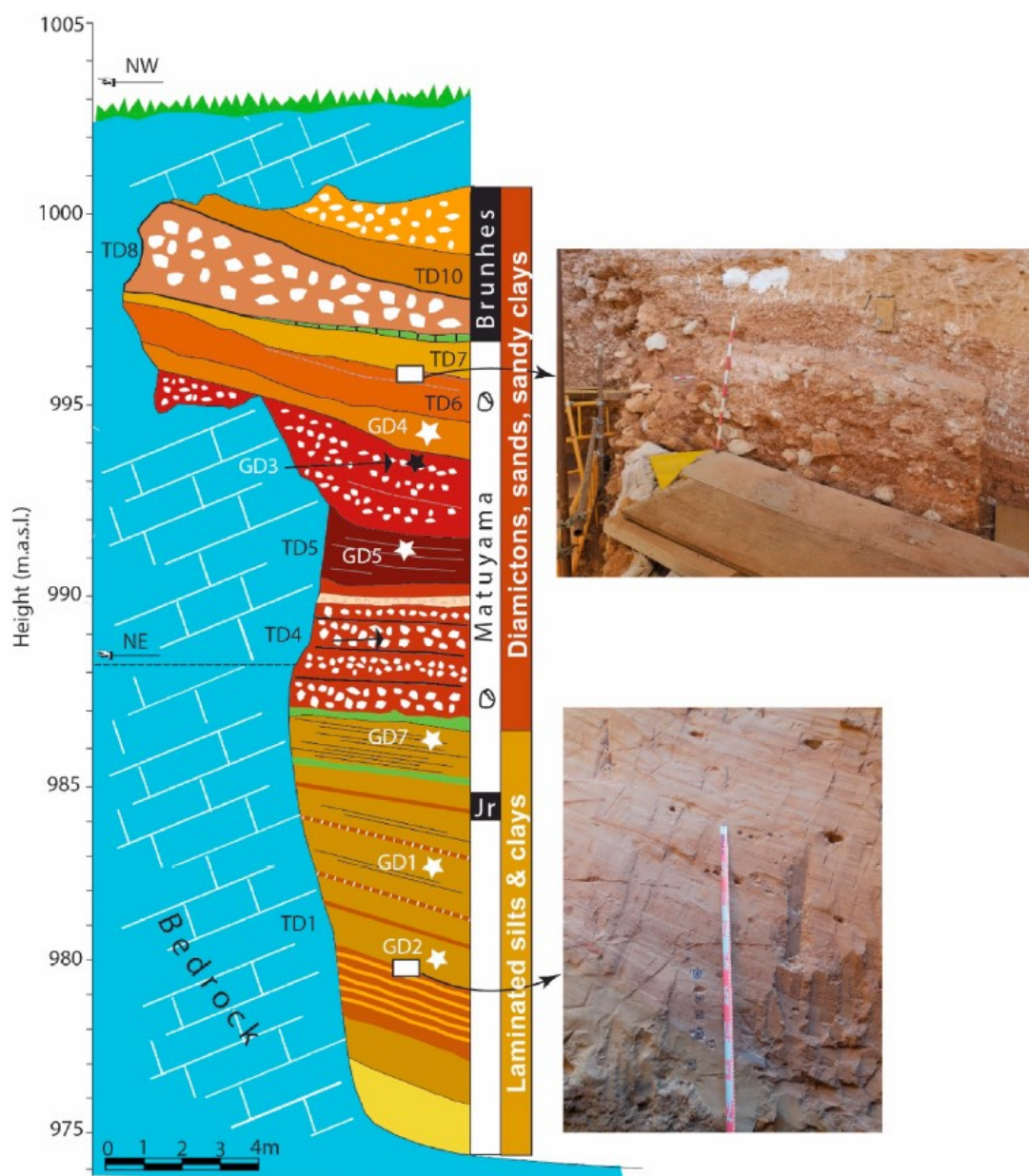


Figura 2.3: Representación gráfica de la estratigrafía del yacimiento Gran Dolina, incluyendo los puntos GD (con estrellas) donde se tomaron las muestras que se estudian en este trabajo [40]. En la columna en blanco y negro se muestran las dataciones de los sedimentos [39]. Las fotografías de la derecha muestran el aspecto de los depósitos de *diamictos* (arriba) y *slackwater* (abajo) [40].

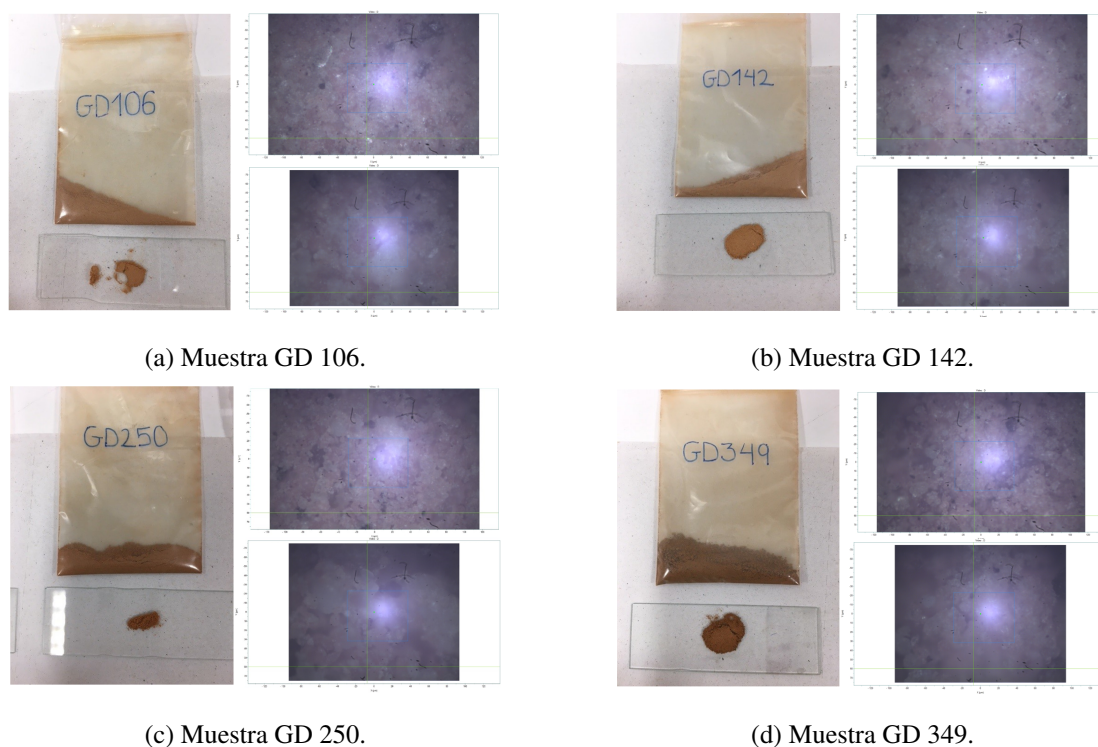


Figura 2.4: Fotografías de cada una de las cuatro muestras analizadas junto a otras dos imágenes tomadas con el microscopio, arriba a la derecha con un aumento de 20X y abajo con 50X.

2.2. Técnicas de caracterización

2.2.1. Difracción de rayos X

Entre las diversas técnicas empleadas en la obtención de la estructura cristalina de los sólidos, la difracción de rayos X es una de las más extendidas y empleadas. La muestra es sometida a un haz monocromático de rayos X, y el difractograma de rayos X obtenido presenta picos de intensidad para determinadas direcciones hkl , denominados picos de Bragg.

Debido a que las distancias interatómicas en los cristales son del orden de 1\AA , una red cristalina de átomos es capaz de producir fenómenos de interferencia por un haz de rayos X [30]. Los electrones de los átomos de la red dispersan elásticamente con la misma longitud de onda. La periodicidad de la red es la responsable de que estas ondas reemitidas interfieran entre

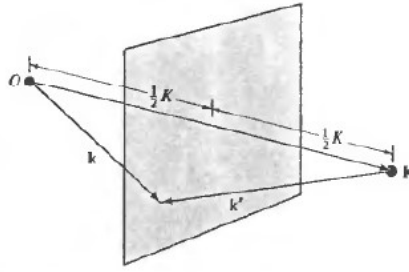


Figura 2.5: Ilustración de la condición de Van Laue [2]. El vector incidente \vec{k} satisface la condición de Van Laue al apoyarse en el plano de Bragg definido por bisectar perpendicularmente la línea que une dos puntos de la red recíproca separados por un vector \vec{K} .

sí. De esta manera, los puntos en los que la suma de caminos ópticos cumple ciertas condiciones dan lugar a interferencias constructivas y se producen los denominados picos de Bragg.

El descubrimiento y estudio de este fenómeno y sus aplicaciones prácticas les grajeó a Van Laue en 1914 y a la pareja padre-hijo W.H. y W.L. Bragg en 1915 sendos premios Nobel de física. Pese a la aparente diferencia entre las explicaciones teóricas del fenómeno entre ambos, se trata de proposiciones equivalentes.

La explicación de Van Laue plantea que la interferencia constructiva se produce cuando el cambio en el vector de ondas de la radiación es un vector de la red recíproca [2]. Esto se resume en la ecuación 2.1, donde \vec{R} es un vector de la red recíproca, \vec{k} es el vector incidente, \vec{k}' el dispersado y m un número entero.

$$(2.1) \quad \vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m$$

La explicación de Bragg, por otra parte, trabaja con la red directa en términos de familias de planos separados por una distancia d y definidos por sus índices de Miller (h,k,l) . En su modelo, los planos ‘reflejan’ los rayos X con idéntico ángulo, y las reflexiones constructivas se producen cuando el la diferencia de camino óptico es un número entero n de longitudes de onda. Tomando θ como el ángulo de incidencia, la condición de Bragg se expresa de la siguiente manera:

$$(2.2) \quad 2d \sin(\theta) = n\lambda$$

La equivalencia entre ambas explicaciones deriva de un análisis geométrico de la condición de Van Laue, donde se aprecia que los planos de Bragg responsables de las reflexiones no son otra cosa que los planos perpendiculares a los vectores de la red recíproca en los que se basa la explicación de Van Laue [2].

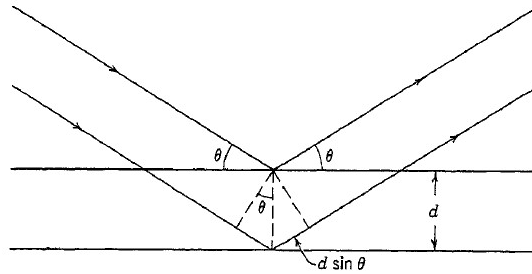


Figura 2.6: Representación gráfica de la condición de Bragg [30]. Se ve que d representa la separación entre dos planos atómicos paralelos, θ es el ángulo de incidencia y $2n\pi$ es la diferencia de fase entre reflexiones en planos sucesivos.

Analíticamente, se tiene que los vectores \vec{k} y $\vec{k'}$ tienen la misma magnitud y forman el mismo ángulo θ con el plano perpendicular a su diferencia, que según Van Laue es un vector \vec{K} de la red recíproca. Se sabe que el módulo de estos vectores cumple la condición $K = n\frac{2\pi}{d}$, donde d es la separación interplanar mencionada en la explicación de Bragg. Del diagrama mostrado en la figura 2.7 se deduce que $K = 2k\sin(\theta)$, por lo que sabiendo que la relación entre el vector de ondas y la longitud de onda λ es $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, no se obtiene otra cosa que la condición de Bragg, tal y como aparece en la ecuación 2.2.

A partir de estas explicaciones se pueden emplear diferentes métodos para aplicar la difracción de rayos X y obtener las estructuras cristalinas de las muestras analizadas. El método de Laue es empleado para cristales individuales y estacionarios, mientras que el método de difracción de polvo empleado para este trabajo se aplica sobre muestras con un gran número de pequeños cristales orientados en todas direcciones. Esta técnica permite que se obtengan los posibles picos de Bragg procedentes de todas las orientaciones [2].

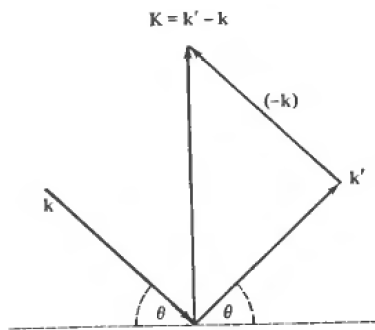


Figura 2.7: Dispersión elástica del vector \vec{k} contenido en el plano del papel con un ángulo θ , de manera que la diferencia \vec{K} con el vector dispersado \vec{k}' bisecta el ángulo entre \vec{k} y \vec{k}' y cumple la condición de Laue [2].



Figura 2.8: Fotografía del difractoro Bruker D8 tomada en el laboratorio DCITIMAC de la Universidad de Cantabria [25].

El difractoro empleado en el laboratorio se trata de un Bruker D8 Advance en geometría Bragg-Brentano en el rango de 10-100° con incrementos de 0.02°, empleando una radiación K_α del Cu con longitud de onda de la línea K_α $\lambda=1.5418\text{\AA}$, y un monocromador de grafito encargado de filtrar la línea K_β .

Pese a ser un método de caracterización destructivo, las muestras fueron analizadas con difracción de rayos X para complementar el estudio con espectroscopía Raman, emplear las bases de datos de las que se dispone y facilitar la identificación de los compuestos presentes en las muestras.

2.2.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de análisis de estructuras materiales basada en la dispersión inelástica o *scattering* de la radiación incidente (con intercambio de energía) en el rango de UV, visible o IR cercano. El espectro Raman obtenido presenta una serie de picos de intensidad dependientes de la naturaleza de la muestra analizada y su simetría, cuyo estudio aporta información sobre las frecuencias de vibración y la naturaleza de los modos acoplados que son característicos de la muestra.

A grandes rasgos, la espectroscopía Raman permite observar y medir las vibraciones moleculares del compuesto analizado. Una molécula formada por n átomos tiene $3n$ grados de libertad, y $3n - 6$ de ellos se corresponden con movimientos elásticos que modifican la distancia interatómica [44]. La superposición de estos, conocidos como vibraciones normales, da lugar a todas las posibles vibraciones de la molécula.

El efecto Raman, en el que se basa este método de análisis, consiste en la polarización electrónica inducida en una molécula debido a la radiación incidente, causando la dispersión del haz de manera elástica (Rayleigh) o inelástica (Stokes y anti-Stokes) [35]. En este último caso, una molécula que recibe un haz de fotones con frecuencia ν_0 los absorbe y reemite con frecuencia ν_R , tal que la diferencia entre ambas se corresponde con la energía necesaria para desplazar a la molécula hasta su siguiente estado vibracional excitado (ver figura 2.9). De esta manera, la radiación dispersada tiene frecuencias menores (Stokes) o mayores (anti-Stokes) que las de la radiación incidente [44] (ver figura 2.10).

Esta interacción entre la radiación incidente y la molécula está condicionada por una serie de reglas de selección que determinan las vibraciones que son observadas. Estas condiciones vienen dadas por las simetrías de la molécula o sólido cristalino, de manera que la presencia o ausencia de ciertas vibraciones en el espectro Raman obtenido permite discriminar entre distintas posibilidades estructurales de un compuesto conocido. Dada una adecuada base de datos, también permite identificar el material analizado, actuando el espectro como una huella de identidad del material.

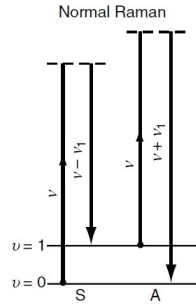


Figura 2.9: Representación esquemática de la dispersión Raman [35], donde se aprecia el fenómeno de dispersión inelástica. A la izquierda el proceso Stokes y a la derecha, el anti-Stokes. Nótese que para observar el proceso anti-Stokes el sistema debe tener poblado al menos el nivel vibracional $n=1$, por lo que kT debe ser distinto de 0.

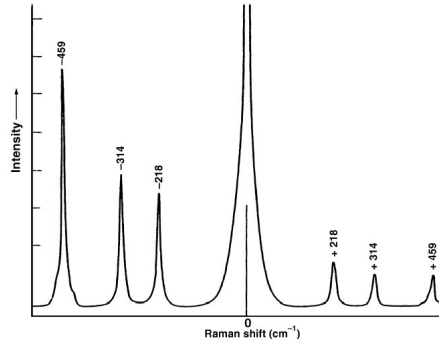


Figura 2.10: Espectro Raman del CCl_4 excitado por un láser de ion Ar de 488.0nm [35]. Se aprecian los picos Stokes a la izquierda y los anti-Stokes a la derecha del pico Rayleigh, en el origen.

El momento dipolar P de una molécula diatómica irradiada por un haz de luz de frecuencia ν , produciendo un campo eléctrico de amplitud E_0 , puede expresarse en función de la polarizabilidad α y su variación con el desplazamiento nuclear q . Para una molécula vibrando con frecuencia ν_i se tiene que:

$$(2.3) \quad P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu + \nu_i)t] + \cos[2\pi(\nu - \nu_i)t] \}$$

En esta ecuación [35] se aprecia que el primer término se trata de un dipolo oscilante que emite a frecuencia ν , mientras que la dispersión Raman, descrita en el segundo término, solo

está presente si la tasa de variación del tensor polarizabilidad con la vibración es distinta de cero. A esto se le llama una vibración Raman activa.

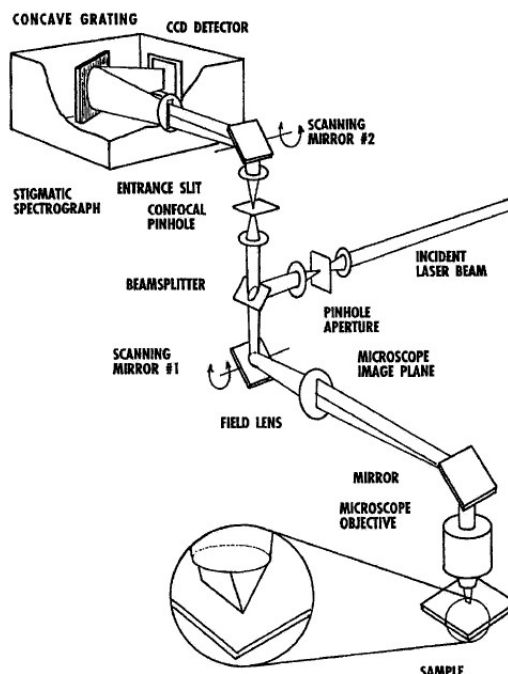


Figura 2.11: Diagrama indicando el funcionamiento de un montaje confocal como el usado en los espectrómetros de los que se ha dispuesto en la realización de este trabajo [32].

Para la realización de este trabajo se han empleado dos espectrómetros diferentes. El análisis inicial se realizó con el espectrómetro portátil (ver figura 2.12), basado en un láser de semiconductor de 785nm. Consta de un monocromador conectado a un microscopio confocal de cabeza desacoplable y un receptor CCD. Posteriormente se empleó un espectrómetro T64000 de la marca Jobin Yvon (ver figura 2.13), con tres monocromadores de 640mm de focal cada uno, una CCD enfriada por nitrógeno líquido y un microscopio confocal (ver diagrama en la figura 2.11). En algunas de las medidas se empleó un láser de Kr-Ar con longitud de onda $\lambda = 488\text{nm}$, y para el resto un láser de $\lambda = 514\text{nm}$. En todas las medidas se empleó el aumento de 20X, y el rango espectral fue variado según la necesidad.



Figura 2.12: Fotografía del espectrómetro Raman portátil. Junto al monitor, el microscopio cuya cabeza es móvil. Junto a él, en azul, el espectrógrafo con la CCD, enfriada por efecto Peltier. En primer plano, en verde, el láser de semiconductor.



(a)



(b)

Figura 2.13: Fotografías del espectrómetro Raman T64000. En (a) se aprecia, a la derecha, la cabeza del microscopio confocal, cuya platina móvil es controlada por un joystick para mayor precisión. En el centro la caja que contiene el monocromador triple y la CCD. Encima, el tanque de nitrógeno líquido que enfría a esta última y la mantiene a -140°C . En (b) se ve, a la derecha, el láser de Kr-Ar. Todo ello se encuentra montado sobre una mesa óptica antivibraciones.

3 Resultados

3.1. Difracción de rayos X

Pese a su naturaleza destructiva, realizar un análisis con difracción de rayos X fue necesario para identificar ciertos componentes de las muestras, proporcionar una aproximación a las abundancias de los mismos y para comparar los resultados con las bases de datos de las que se dispone. Por ello se esperó a terminar todas las medidas mediante espectroscopía Raman para realizar este análisis. Mediante el programa DIFFRAC.EVA, se realizaron comparaciones con las bases de datos Crystallography Open Database (COD) [23] y Powder Diffraction File™ (PDF®) [21], especialmente las ya compiladas para estudios de rayos X en cerámicas [46].

De este análisis se obtuvieron cuatro difractogramas muy similares, que se muestran en las figuras 3.1 y 3.2. Sobre ellos, empleando las bases de datos arriba mencionadas, se incluye la asignación de cada uno de los picos. De arriba a abajo, el espectro original, el espectro con los picos asignados siguiendo el código de colores que se explica en la siguiente sección, y un espectro más con la parte central agrandada, para que se aprecien algunos de los picos más pequeños. En la leyenda de cada difractograma se encuentra el código numérico de la base de datos correspondiente para cada mineral identificado.

Otra de las utilidades del programa de análisis de difractogramas es la obtención de los porcentajes de abundancia de los minerales identificados. Estos valores se encuentran recogidos en la tabla 3.1. Todos los minerales mencionados son descritos en la sección de Análisis Raman.

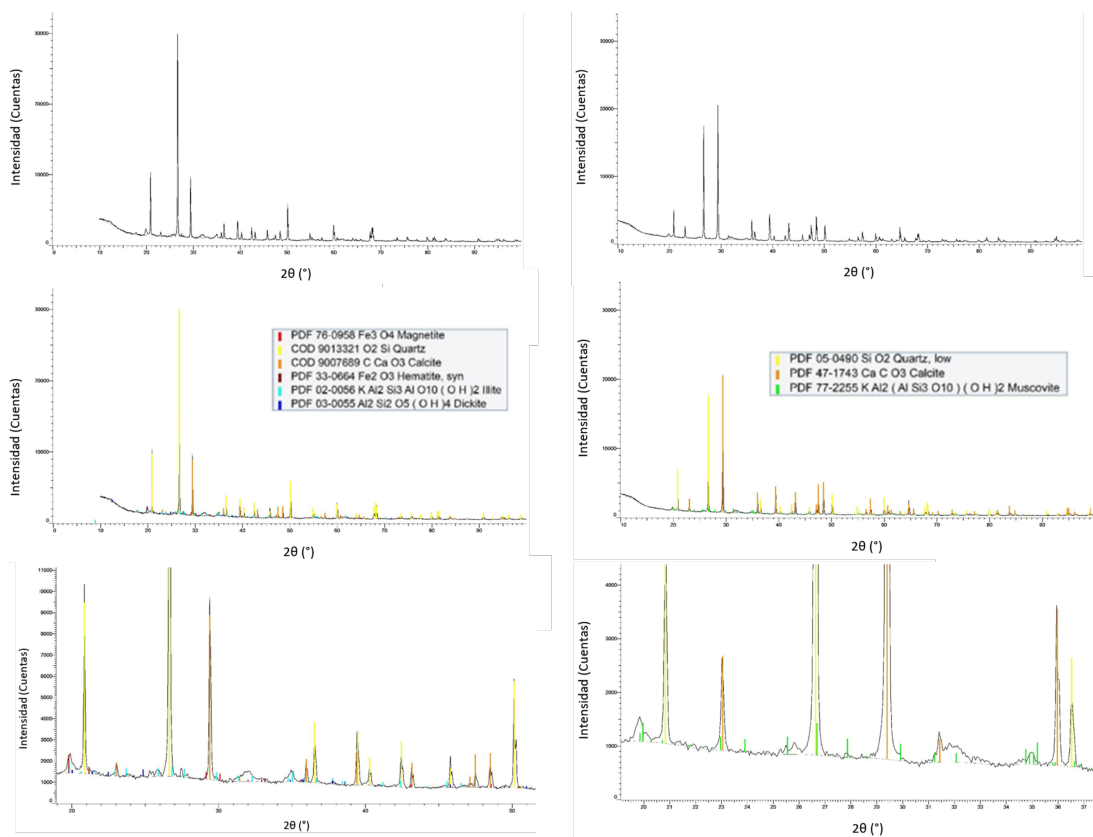


Figura 3.1: Difractogramas de las muestras GD 106 (izquierda) y GD 142 (derecha).

	GD 106	GD 142	GD 250	GD 349
Magnetita	4.5 %		2.3 %	3.7 %
Hematita	0.7 %			1.2 %
Cuarzo	62.5 %	18 %	21.6 %	53.1 %
Calcita	27.5 %	76.3 %	68.5 %	28.7 %
Illita	5.1 %		2.1 %	
Dickita	3.6 %			3.8 %
Halloysita				9.6 %
Moscovita		5.7 %	5.3 %	

Tabla 3.1: Tabla con los porcentajes de abundancia de cada muestra.

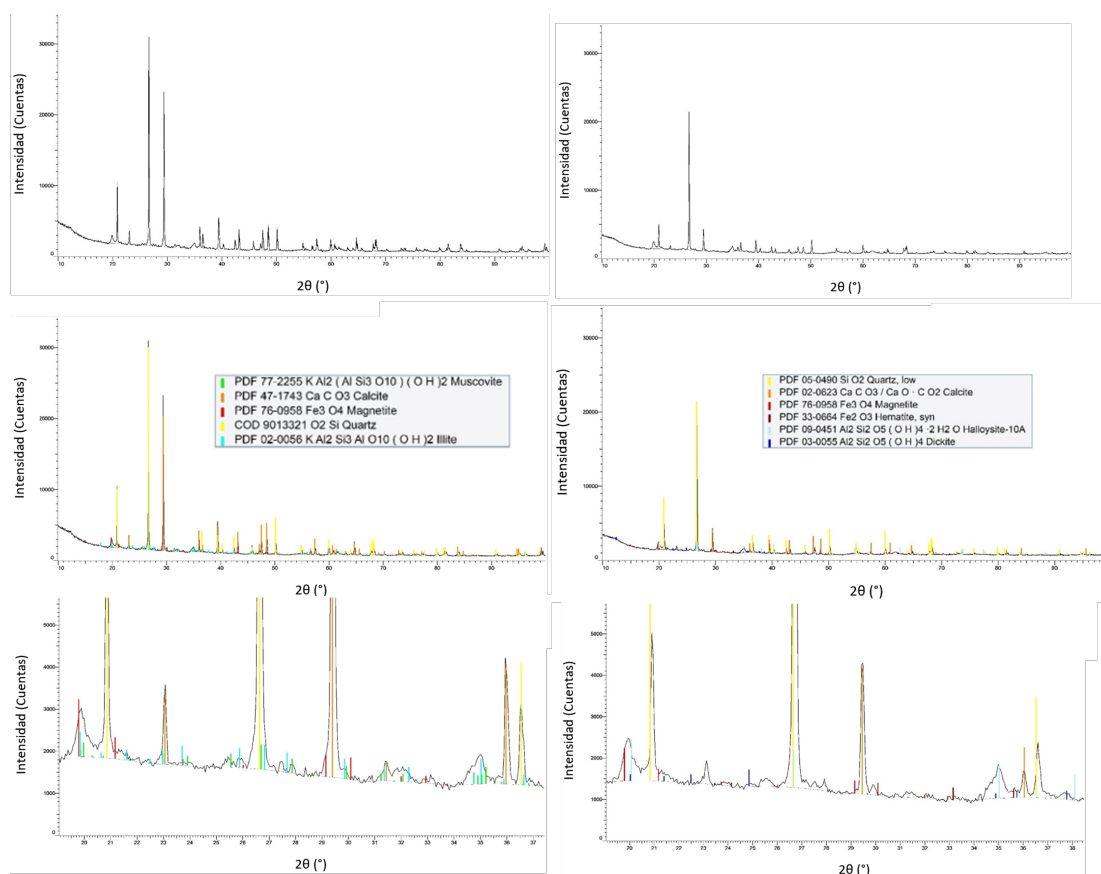


Figura 3.2: Difractogramas de las muestras GD 250 (izquierda) y GD 349 (derecha).

3.2. Análisis Raman

Las cuatro muestras fueron analizadas, en una primera aproximación, con el espectrómetro Raman portátil. Se observó que la muestra identificada como GD 106 era bastante inhomogénea, en la amalgama de gránulos se apreciaban zonas más oscuras, fragmentos más blancos y brillantes y otras zonas más anaranjadas o rojizas. Además, los espectros obtenidos inicialmente apuntaban que se trataba de una muestra amorfizada, cuya cristalinidad era baja, tal vez debido a un espaciado de red con muchas tensiones y desviaciones.

Para obtener mejores y más precisos resultados, las muestras fueron analizadas más en detalle con el espectrómetro Raman TD64000. Los resultados de cada una de las muestras son comentados en los siguientes apartados.

Los espectros obtenidos fueron cuidadosamente analizados con el programa OriginLab, con el objetivo de encontrar todos los picos de intensidad Raman y ajustarlos con funciones Lorentzianas. De esta manera se obtuvieron las posiciones de los máximos, su anchura a media altura (FWHM), su área bajo la curva y su intensidad relativa.

Posteriormente, estos resultados fueron comparados con distintas fuentes bibliográficas para identificar el origen de todos los picos posibles y asignarles el mineral correspondiente, de manera que la composición de cada muestra quedase establecida para poder realizar comparaciones entre estratos. Gracias a la información obtenida mediante la difracción de rayos X, se buscaron coincidencias con los minerales con mayor presencia, y se amplió la búsqueda a otros de composiciones similares para asignar el máximo número posible de picos. En el primer apéndice (A) se encuentran las tablas empleadas como referencia para las asignaciones y sus correspondientes fuentes.

3.2.1. Muestra GD 106

Al observar esta muestra se realizaron medidas en cuatro puntos, buscando gránulos concretos que resaltaran del fondo y pudieran considerarse identificables. En el punto *a* y el *c* el gránulo presentaba un color más oscuro, mientras que el punto *b* tenía un color más rojizo y el punto *d*, más blanquecino. Al observar los espectros que se incluyen a continuación se constata lo que a simple vista parece: se trata de una muestra muy inhomogénea, con muy diversos componentes. Hay granos en los que la luminiscencia es mucho más notable que en otros, por ejemplo.

En el espectro de la figura 3.4 y en los que le siguen, se destacan en negrita los picos asignados que corresponden a un pico especialmente intenso o identificable por la vibración molecular que lo origina. El código de colores se mantiene, y en este caso el magenta corresponde a la hidroxiapatita, un mineral de tipo fosfato cuya fórmula es $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Se trata de uno de los minerales neoformados más comunes [10] en yacimientos dentro de cuevas, achacando el origen del fósforo necesario para su formación a restos óseos (puesto que es el principal componente mineral de huesos y dientes [34]), a la descomposición del guano de aves y murciélagos [10] o a cenizas de diverso tipo [28].

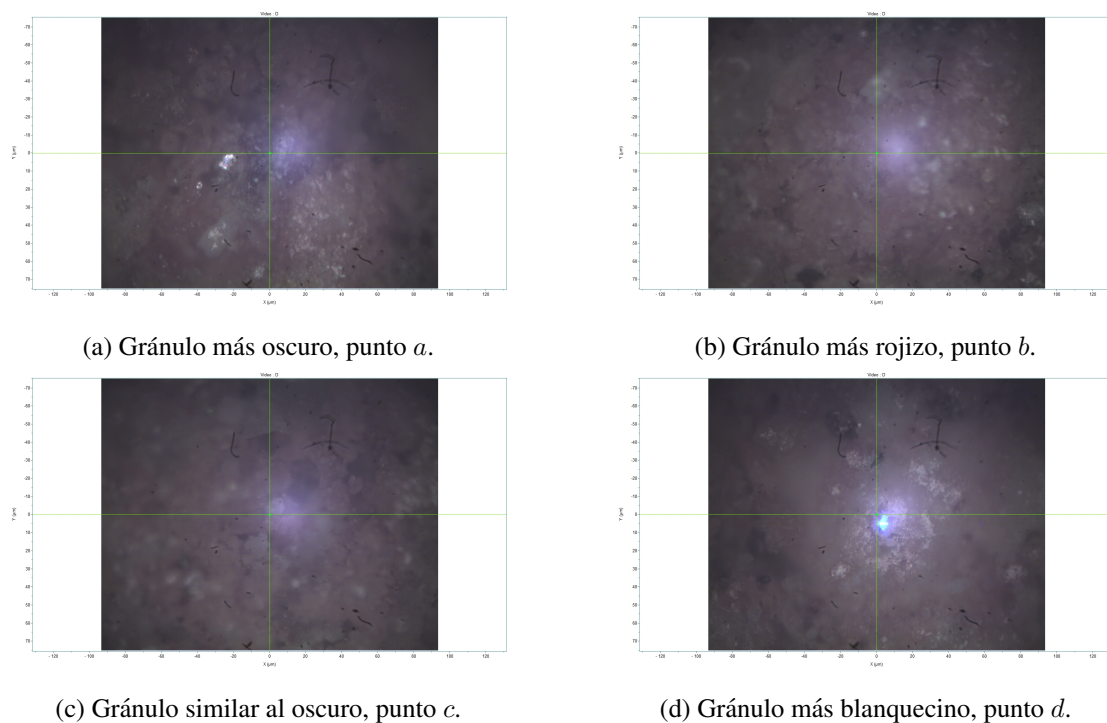


Figura 3.3: Fotografías realizadas a través del microscopio del espectrómetro Raman T64000 de los puntos donde se realizaron medidas en la muestra GD 106.

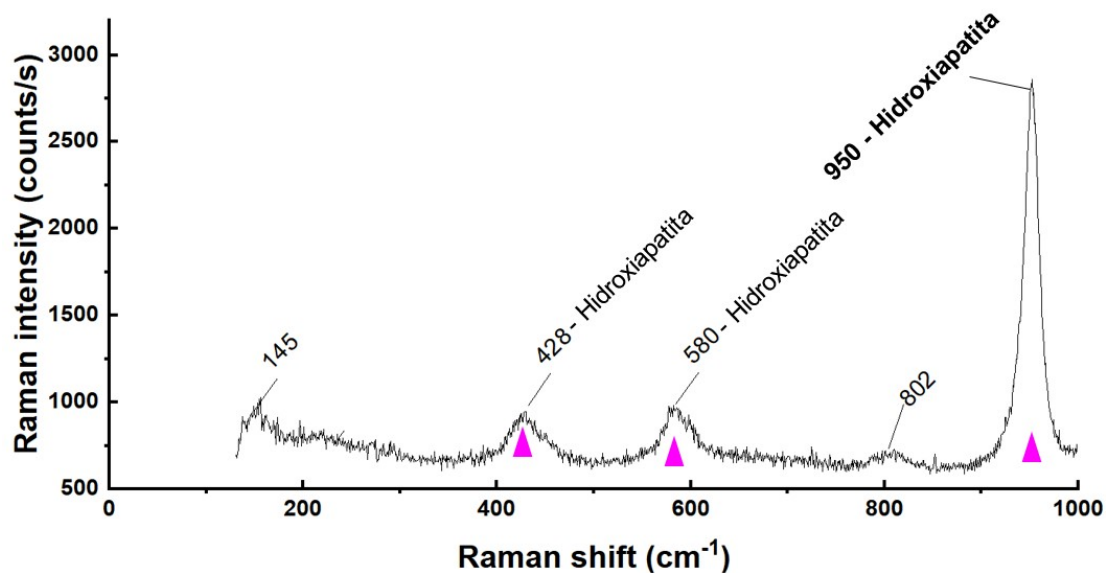


Figura 3.4: Espectro de picos de intensidad Raman para el punto *a* de la muestra GD 106. Los marcadores magenta identifican la hidroxiapatita.

La apatita en el medio natural puede presentar sustituciones de los Ca por iones de zinc, magnesio, hierro, manganeso o cadmio, entre otros [34], alterando su estructura y propiedades. Dado que el pico de 950cm^{-1} proviene del estiramiento del grupo PO_4 , la presencia del mismo podría ser causada por otros minerales de la familia de las apatitas, tales como la collinsita o la hillita. Dependiendo del tipo y la abundancia de estas sustituciones, el pico más intenso puede ser ligeramente desplazado hacia la derecha y ensanchado, debido al desorden estructural causado por las inclusiones [34], tal y como se discutirá más adelante. Los valores empleados como referencia para asignar estos picos pueden consultarse en el apéndice de este trabajo (A.1b).

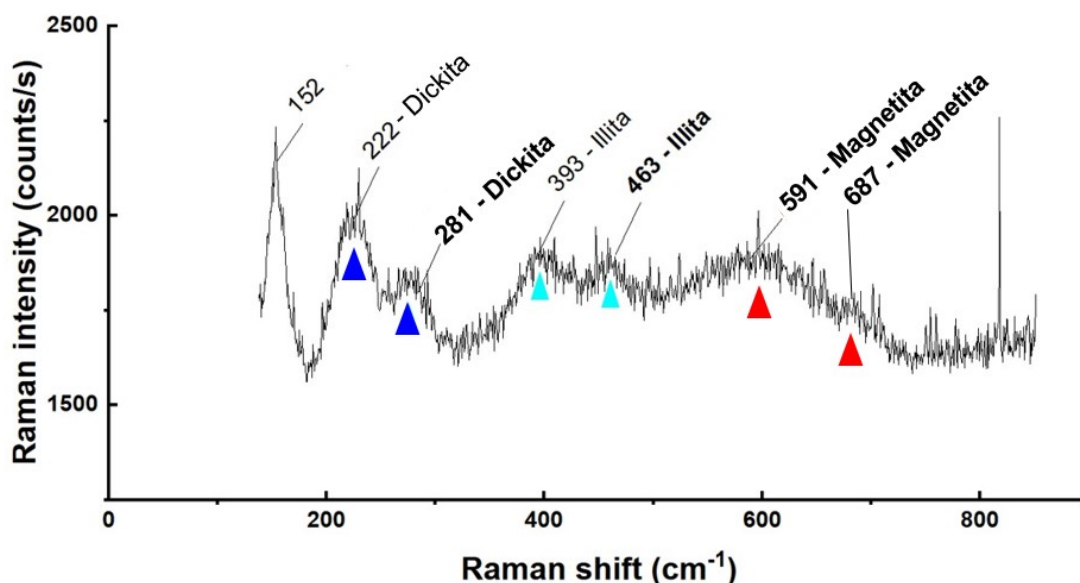


Figura 3.5: Espectro de picos de intensidad Raman para el punto *b* de la muestra GD 106. La dickita, illita y magnetita en negrita corresponden a picos que identifican a los minerales.

El espectro del punto *b* (ver figura 3.5) destaca por la presencia de illita, un filosilicato de fórmula química $(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)]$, producto de alteración o meteorización de la moscovita. Se caracteriza por su pico en 463cm^{-1} (A.3), y el código de colores que la identifica en este y en los siguientes espectros es el turquesa.

También se observa la presencia de dickita, señalada en azul oscuro. La dickita se trata de una arcilla mineral de la familia de las kaolinitas, de fórmula $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Este grupo in-

cluye variedades polimórficas que se mencionan en otras muestras de este estudio, la halloysita y la kaolinita. Estos minerales presentan picos característicos en el área de $120 - 129\text{cm}^{-1}$ correspondientes a los modos vibracionales de $O - Al - O$ y $O - Si - O$ [18], y también en la zona de 143cm^{-1} . Ese área no aparece en la figura debido al corte del pico Rayleigh en mitad del espectro, pero sí aparecen otros picos en la región estudiada que sirven para diferenciar entre las arcillas de este grupo [18]. Los picos empleados como referencia están tabulados en el apéndice A.3.

Finalmente, en rojo, se marca la presencia de magnetita, un óxido de hierro de fórmula Fe_3O_4 . Este mineral se caracteriza por dos picos Raman en el área de $535 - 570\text{cm}^{-1}$ y $665 - 680\text{cm}^{-1}$, dependiendo de la referencia consultada [45]. Una tabla con resultados de medidas de intensidad Raman de la magnetita se encuentra en el apéndice A.4. Los picos presentes en la muestra analizada son de gran anchura (de hasta 250cm^{-1} para la FWHM del pico de 558cm^{-1}), lo cual indica una baja cristalinidad que provoca desorden, ya sea químico o estructural. Las tensiones o incluso la variación en la composición (como inclusiones de magnesio u otros elementos) pueden ser posibles causas de este ensanchamiento de los picos, que dificulta su identificación.

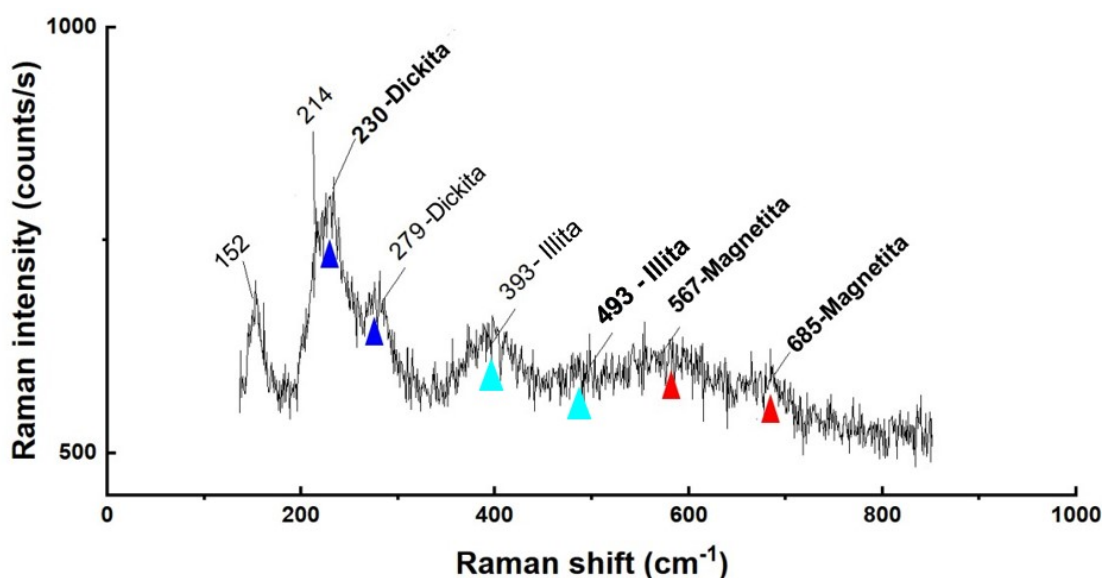


Figura 3.6: Espectro de picos de intensidad Raman para el punto *c* de la muestra GD 106. En negrita los picos que identifican la dickita, la illita y la magnetita.

El espectro de la figura 3.6 corresponde al pico *c* de la muestra GD 106, y se aprecia a simple vista que presenta una forma muy similar a la del punto *b*. Con ligeras variaciones en la posición de los picos, se aprecia de nuevo la presencia de dickita, illita y magnetita.

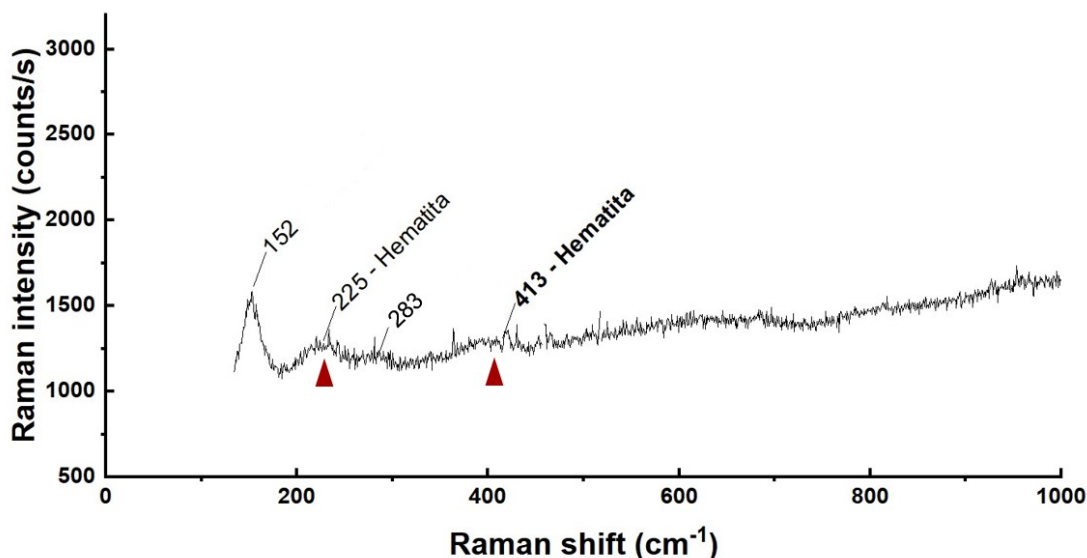


Figura 3.7: Espectro de picos de intensidad Raman para el punto *d* de la muestra GD 106. En negrita uno de los picos que identifican la hematita.

En el punto *d*, cuyo espectro se muestra en la figura 3.7, se ha identificado la hematita, otro óxido de hierro con fórmula $\alpha - Fe_2O_3$ y etiqueta en color granate oscuro. La magnetita, mencionada anteriormente, es un precursor de la hematita en un proceso de transformación térmica [27]. Sus principales picos se encuentran tabulados en el apéndice A.1b.

3.2.2. Muestra GD 142

En esta muestra se realizaron medidas en tres puntos cuya coloración era distintiva entre la amalgama de minerales que se apreciaba bajo el microscopio. Los puntos *a* y *c* presentaban un gránulo más blanquecino y brillante, mientras que el punto *b* se trata de una zona más rojiza, tal y como se aprecia ligeramente en la figura 3.8. De nuevo, la muestra es muy heterogénea y de variable luminiscencia.

En el punto *a*, mostrado en la figura 3.9, se aprecia rápidamente que se trata de calcita, una de las dos fases polimórficas del $CaCO_3$. Comparte con el aragonito los picos entorno a

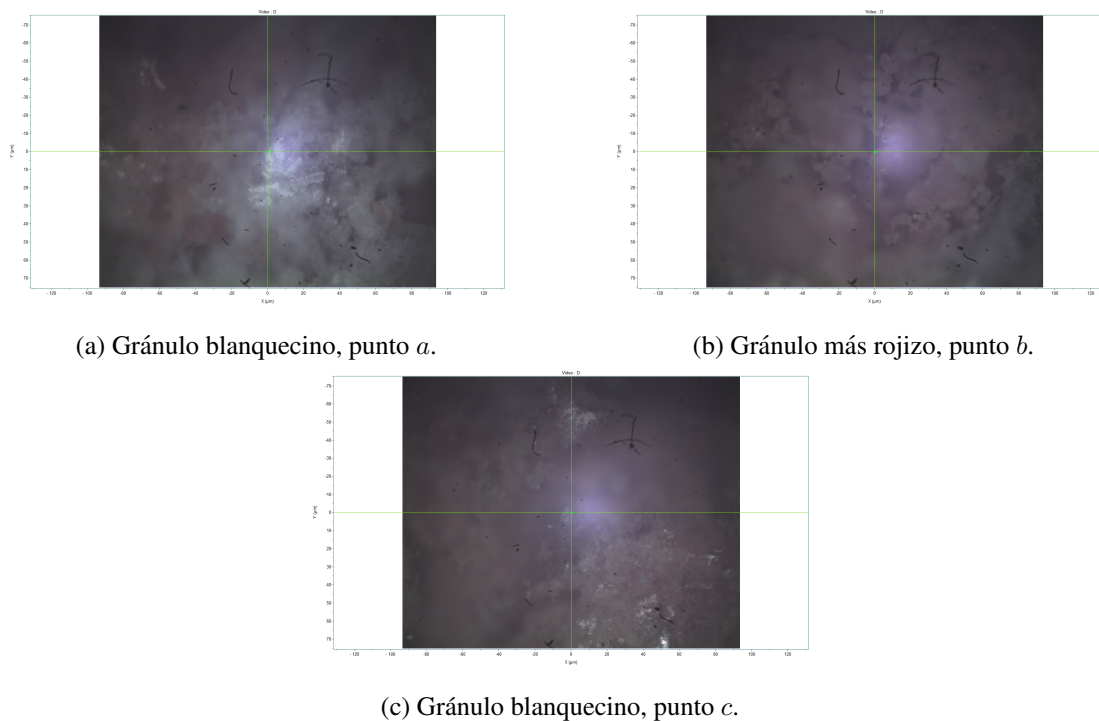


Figura 3.8: Fotografías realizadas a través del microscopio del espectrómetro Raman T64000 de los puntos donde se realizaron medidas en la muestra GD 142.

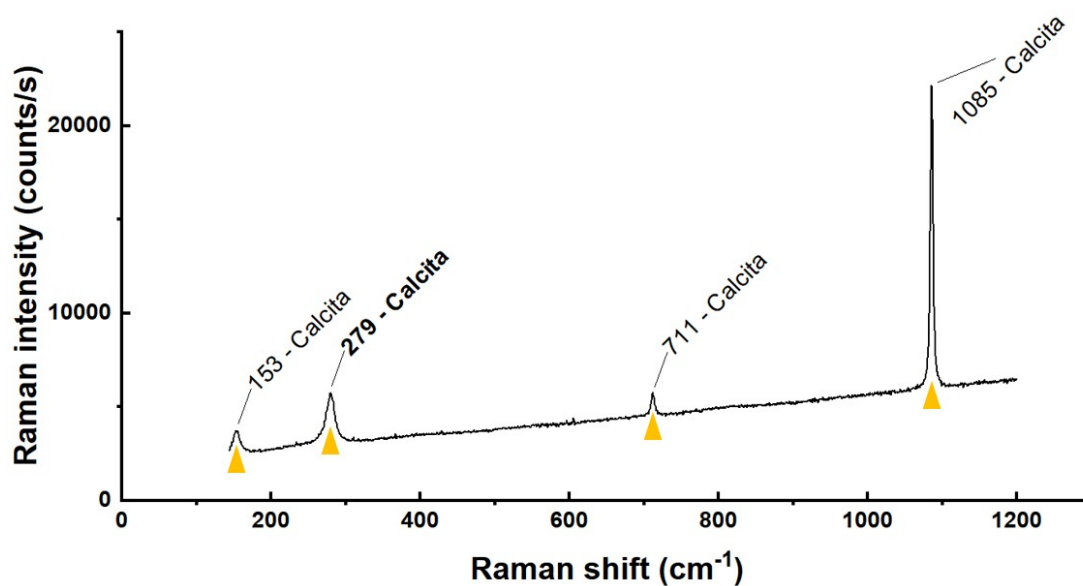


Figura 3.9: Espectro de picos de intensidad Raman para el punto *a* de la muestra GD 142. En negrita uno de los picos que identifican la calcita.

150cm^{-1} , 700cm^{-1} y 1085cm^{-1} , pero el pico de 280cm^{-1} es característico de la fase calcita. En este espectro se entiende claramente a qué nos referimos cuando hablamos de baja cristalinidad y ensanchamiento de los picos, pues precisamente en este punto de la muestra ocurre todo lo contrario. Los picos son estrechos y se corresponden unívocamente con un solo mineral.

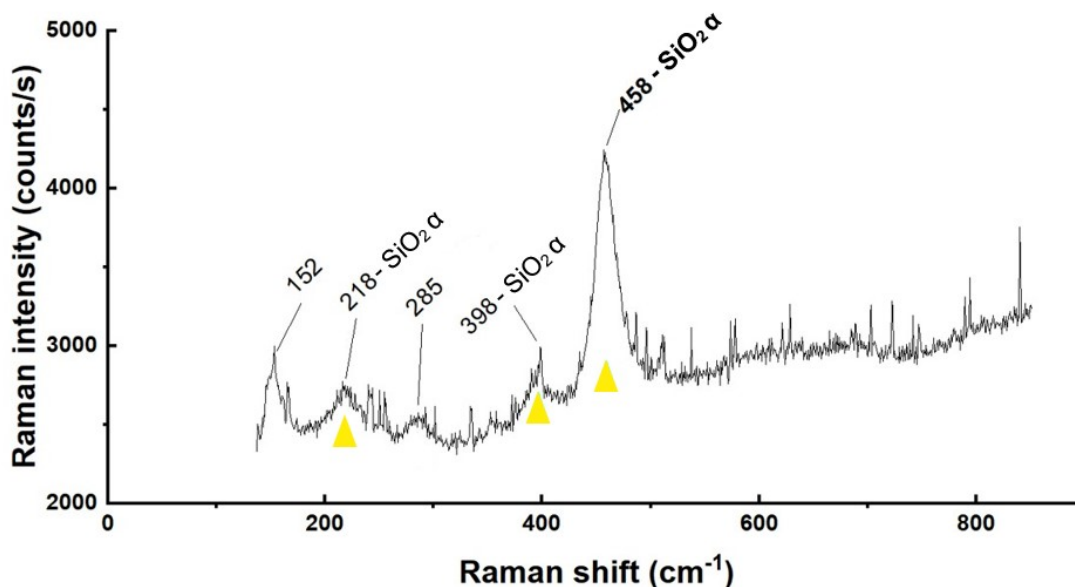


Figura 3.10: Espectro de picos de intensidad Raman para el punto *b* de la muestra GD 142. En **negrita** uno de los picos que identifican al cuarzo en fase α .

El espectro del punto *b* se muestra en la figura 3.10, donde se han identificado tres picos para el sílice, etiquetado en amarillo, en forma de $\alpha - \text{SiO}_2$ (cuarzo en fase α), perteneciente al grupo espacial $P3_221$. Su pico principal, tal y como se encuentra tabulado en el apéndice A.2, se encuentra en 464cm^{-1} . Hemos distinguido el sílice de la illita, que también tiene un pico identificativo en una posición similar, debido a la anchura del pico, consistente con los resultados inequívocos del punto *c* de esta misma muestra.

La identificación de los picos de intensidad Raman del espectro *c*, figura 3.11, es fácil de realizar cuando se presentan picos tan estrechos y de tan rápida asignación. Tal y como se menciona arriba, se trata del α -cuarzo.

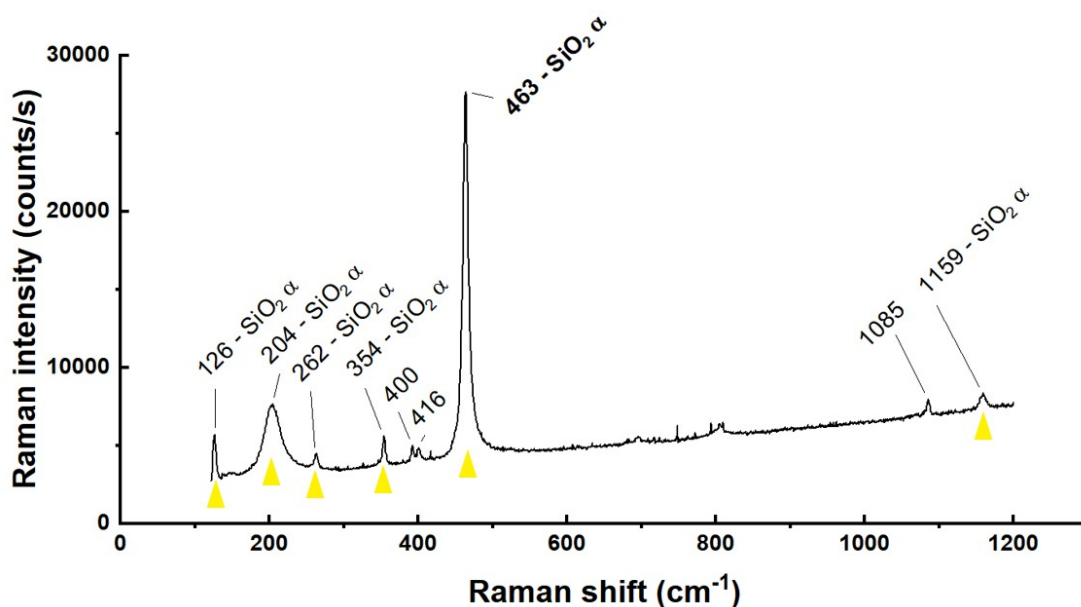
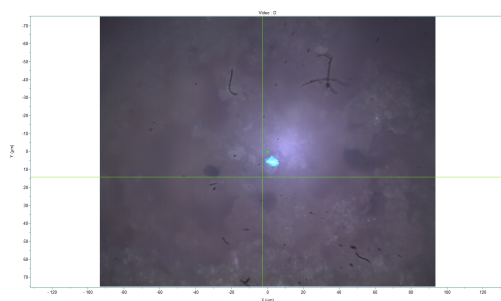


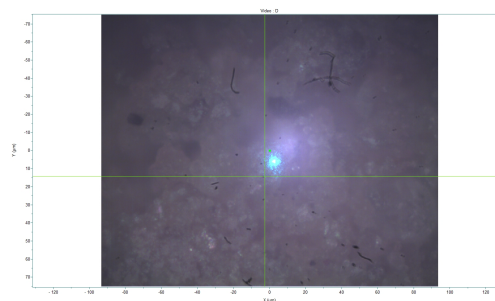
Figura 3.11: Espectro de picos de intensidad Raman para el punto *c* de la muestra GD 142. En negrita uno de los picos que identifican la sílice en fase α .

3.2.3. Muestra GD 250

En la tercera muestra, GD 250, se realizaron medidas en cuatro puntos, todos ellos correspondientes a gránulos de tonos claros (ver figura 3.12). A pesar de esto, el análisis Raman de cada punto demuestra que su composición no es ni remotamente idéntica.



(a) Gránulo blanquecino, punto *a*.



(b) Gránulo blanquecino, punto *b*.

Figura 3.12: Fotografías realizadas a través del microscopio del espectrómetro Raman T64000 de los puntos donde se realizaron medidas en la muestra GD 250.

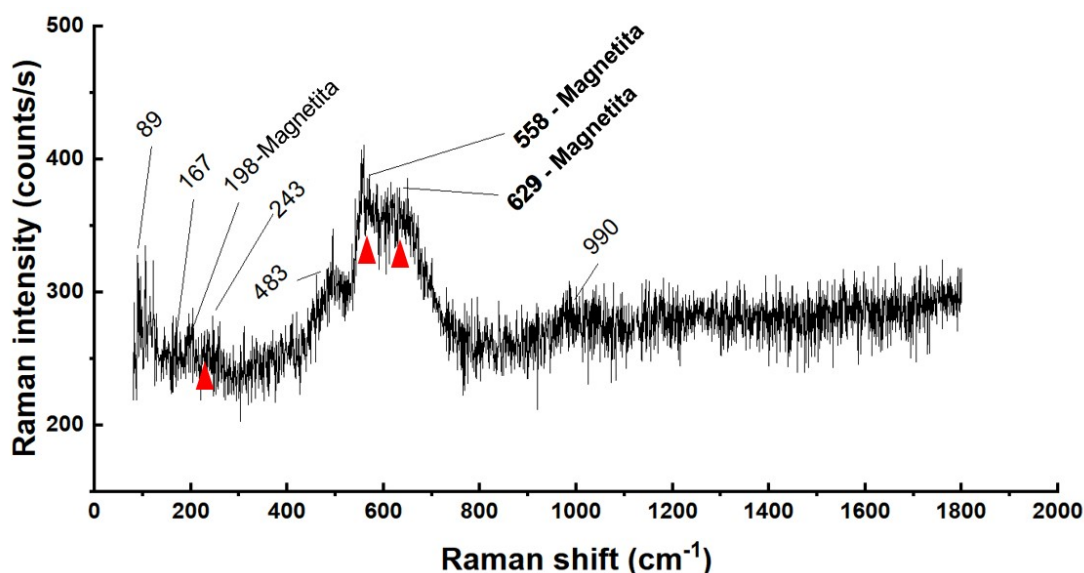


Figura 3.13: Espectro de picos de intensidad Raman para el punto *a* de la muestra GD 250. En negrita los picos que identifican a la magnetita.

En este espectro, correspondiente al punto *a* y presentado en la figura 3.13, el ruido es proporcionalmente mayor debido a la baja intensidad de los picos, por lo que es más difícil apreciarlos. Se puede identificar, a pesar de la anchura de los picos causada por la baja cristalinidad, a los picos característicos de la magnetita. Un poco más abajo aparece uno de los picos más débiles que también se le asignan a la magnetita (ver A.4), por lo que puede decirse que existe presencia de este óxido también en esta muestra. El resto de los picos no permiten hacer asignaciones definitivas.

La primera medida realizada sobre el gránulo *b*, mostrada en la figura 3.14, presenta una clara fluorescencia. Los picos no están muy definidos y tienen una gran anchura, lo que dificulta mucho su identificación. A pesar de ello, los picos de la magnetita son visibles. Como referencia, el pico de 660cm^{-1} tiene una FWHM de casi 100cm^{-1} . Aunque algunos de los picos que quedan sin asignar coinciden con algunas posiciones de las arcillas estudiadas en este trabajo (A) no se han llegado a identificar como tales, pues las intensidades no corresponden con los picos característicos de estos minerales.

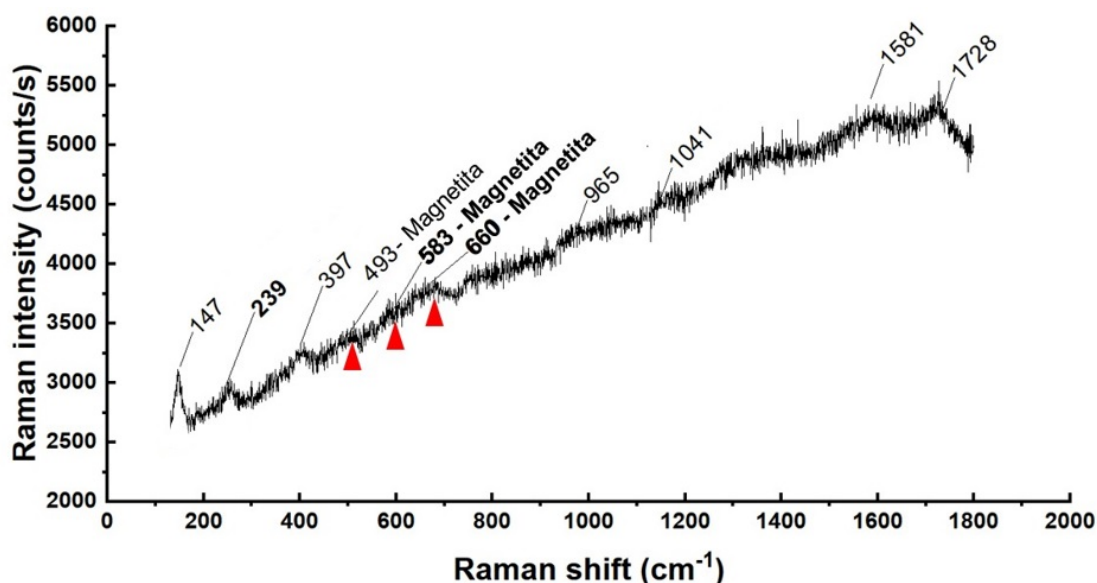
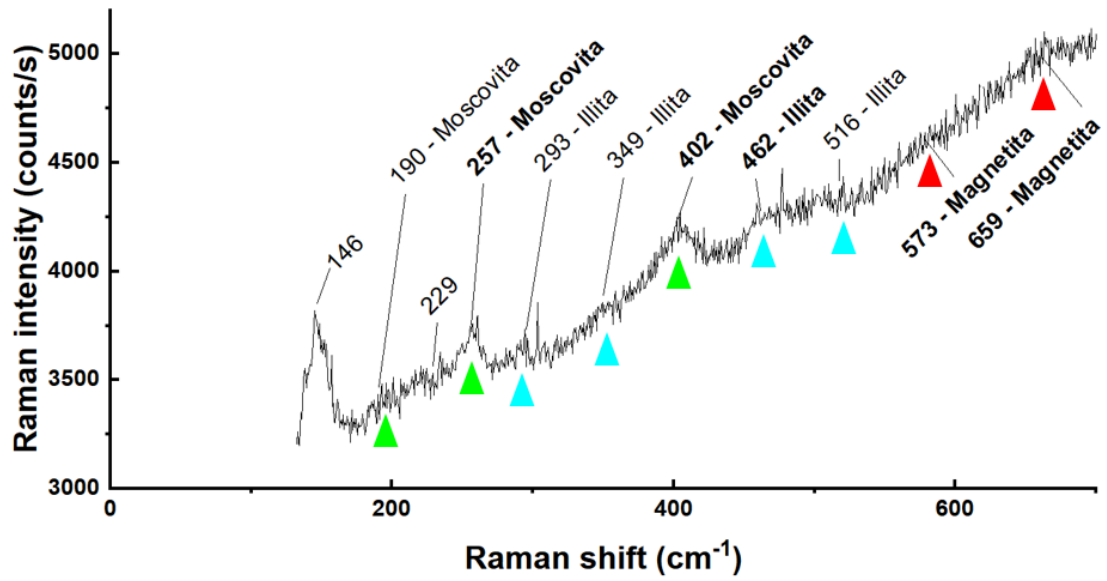


Figura 3.14: Espectro de picos de intensidad Raman para el punto *b1* de la muestra GD 250. En negrita los picos que identifican a la dickita y la magnetita.

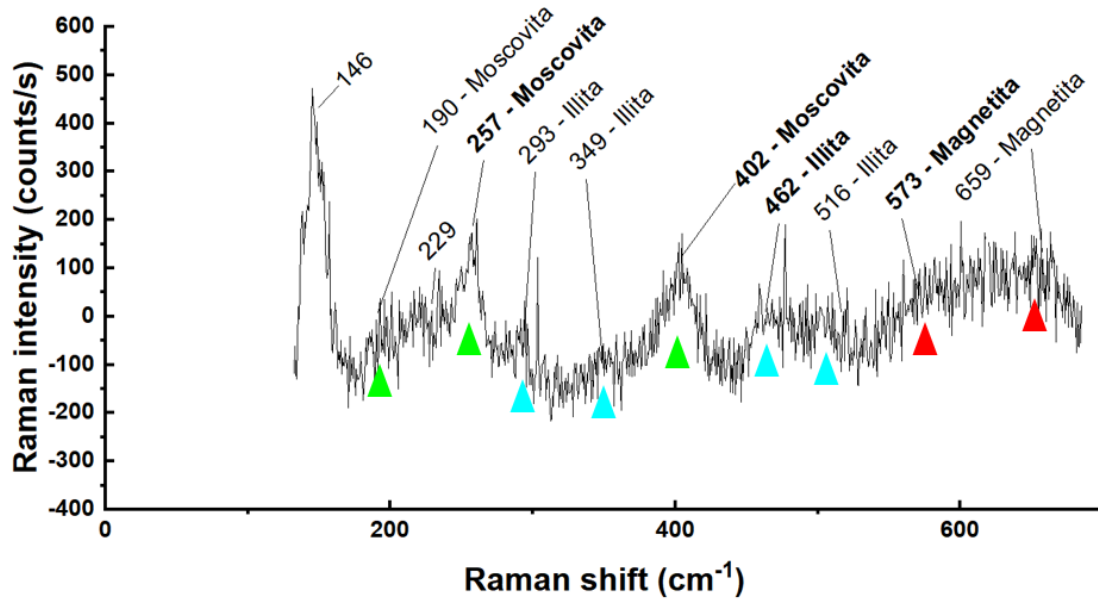
En otra de las medidas realizadas sobre el mismo gránulo pero en una ventana más reducida del espectro, a la que se ha denominado *b2* (ver figura 3.15), se observan más claramente varios picos que permiten identificar a la moscovita, tal y como se muestran tabulados en el apéndice A.3. Se trata de un mineral de la familia de las micas, dentro de los filosilicatos, que presenta diversas variedades y cuya fórmula general es $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. Se ha identificado con marcadores de color verde.

Además de la moscovita, se observan de nuevo los picos de la illita y, una vez más, los picos ensanchados pero todavía identificables de la magnetita.

En el caso de la muestra *c1*, en la figura 3.16, vuelve a notarse el efecto de la fluorescencia y desorden de la muestra. A pesar de ello, el pico de 960cm^{-1} sigue siendo bastante claro, por lo que puede identificarse, como en otras muestras, la hidroxiapatita. Además se observan también los dos picos que estamos usando para identificar a la magnetita.



(a) Espectro original.



(b) Espectro donde la baseline ha sido sustraída.

Figura 3.15: Espectros de picos de intensidad Raman para el punto *b2* de la muestra GD 250. Se identifican en negrita los puntos más importantes de la illita, moscovita y magnetita.

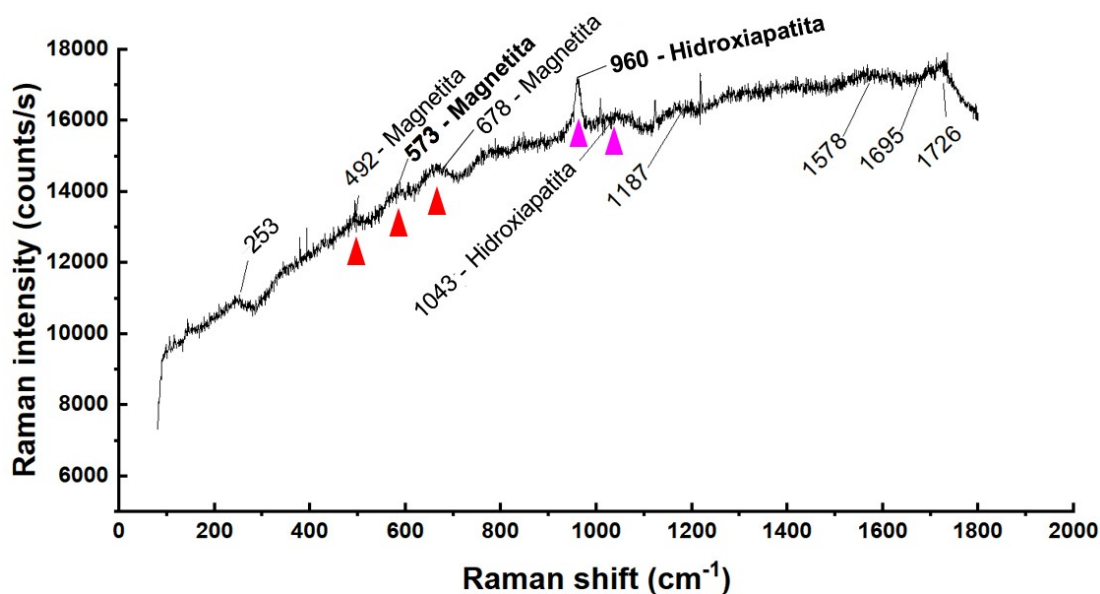


Figura 3.16: Espectro de picos de intensidad Raman para el punto *c1* de la muestra GD 250. En negrita los picos que identifican a la magnetita y la hidroxiapatita.

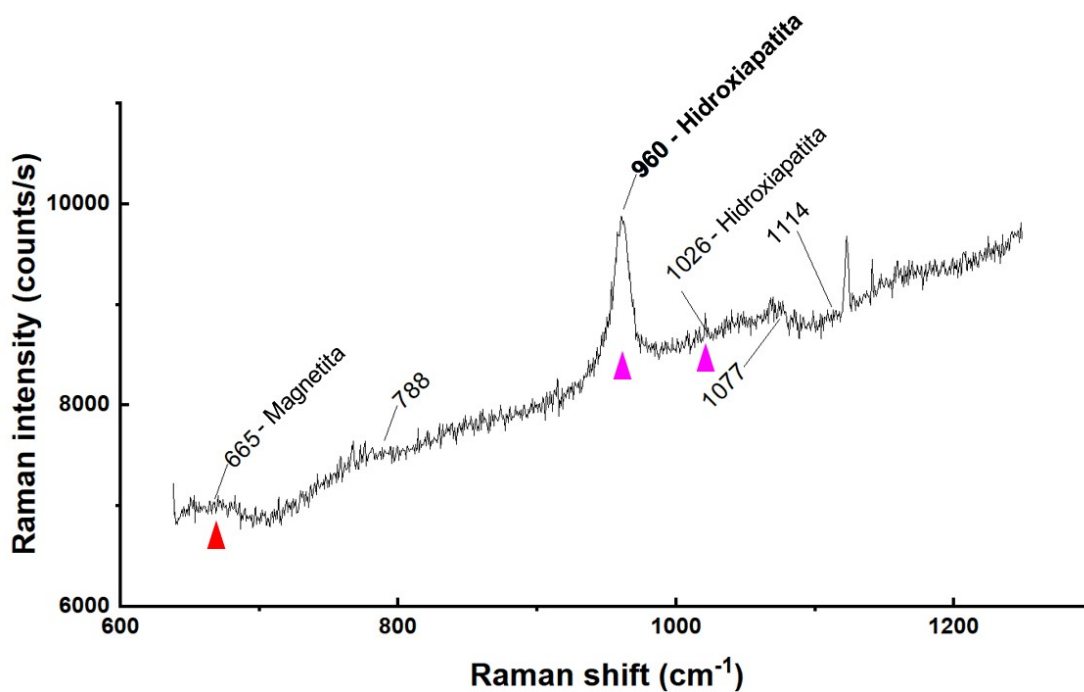


Figura 3.17: Espectro de picos de intensidad Raman para el punto *c2* de la muestra GD 250. En negrita el pico que identifica a la hidroxiapatita.

El espectro que se muestra en la figura 3.17, denominado *c2*, no es más que un acercamiento a la parte central del espectro anterior. Aquí se observa más claramente el pico de la hidroxiapatita y, como en el caso anterior, es destacable el desplazamiento hacia la derecha. Tal y como se menciona arriba, esto puede deberse a la presencia de variaciones de la apatita con inclusiones de otros elementos en lugar del calcio. A la izquierda del espectro se encuentra el pico que en el espectro *c1* se identifica como característico de la magnetita.

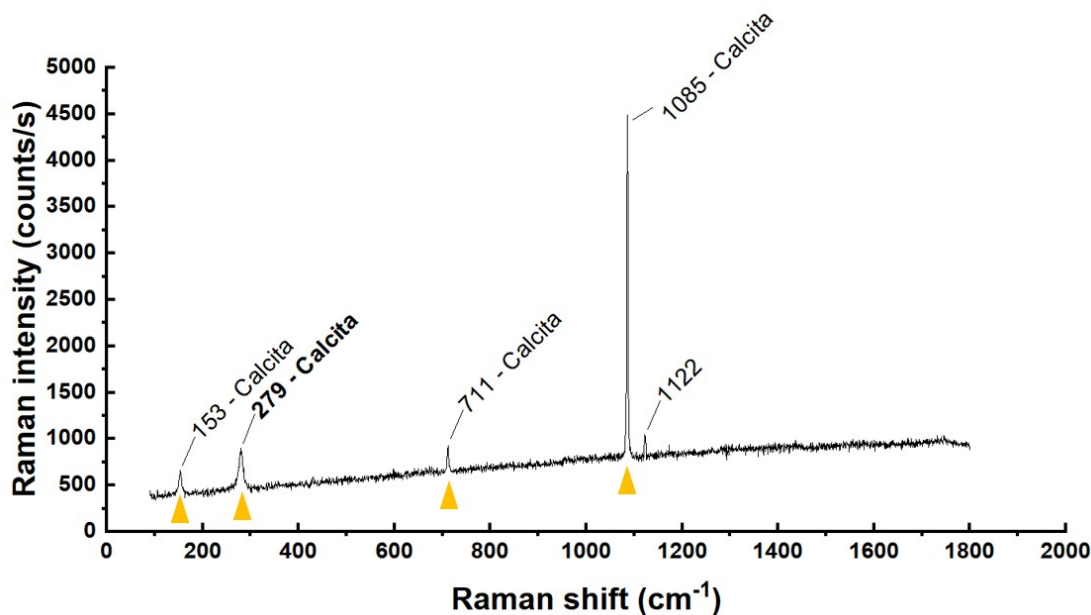


Figura 3.18: Espectro de picos de intensidad Raman para el punto *d* de la muestra GD 250. En negrita uno de los picos que identifican la calcita.

En este punto *d*, figura 3.18, sucede lo mismo que en una de las muestras anteriores (figura 3.9). Prácticamente todos los picos son achacables a la presencia de calcita, y la anchura e intensidad de los picos indican una cristalinidad superior a la de otros puntos de esta misma muestra. Esto no es más que otra prueba de la gran heterogeneidad de los sedimentos estudiados.

3.2.4. Muestra GD 349

La muestra GD 349 es una de las más desordenadas, presentando algunos puntos con fluorescencia y picos muy ensanchados. Se tomaron medidas en tres puntos, siendo el punto *a* el más uniforme con el fondo, el *b* el más rojizo y el *c* el más oscuro.

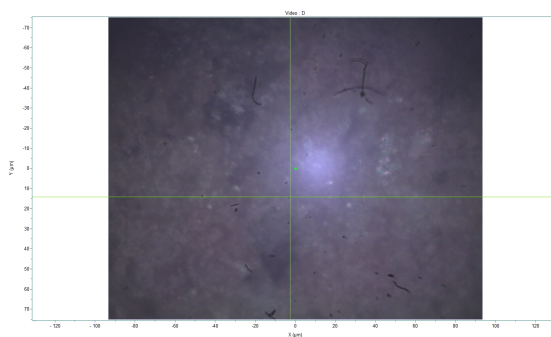
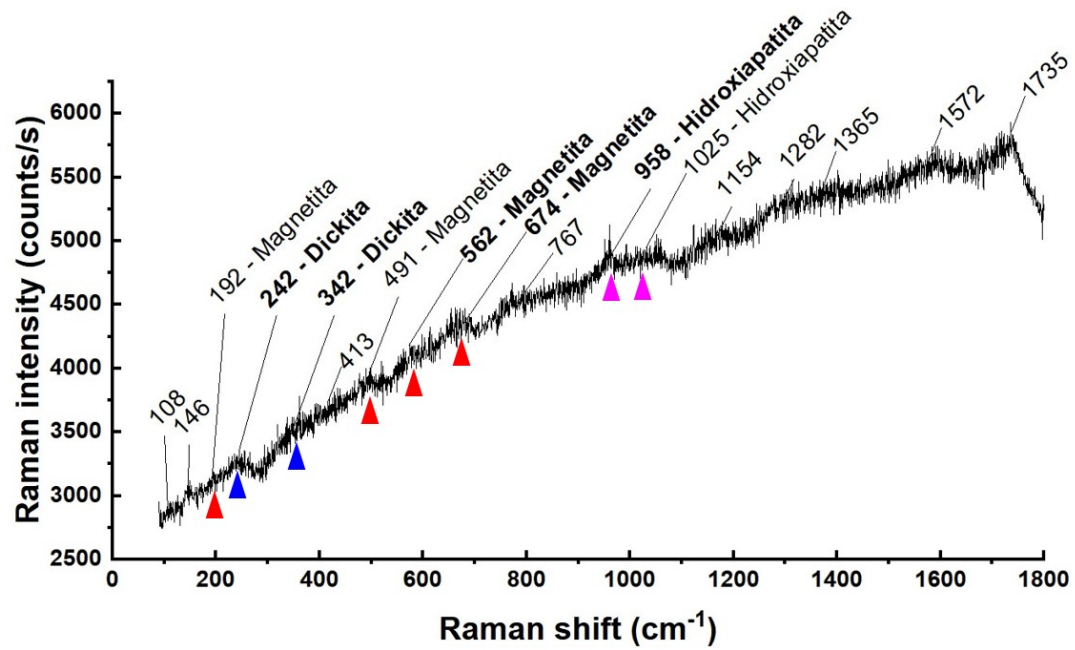


Figura 3.19: Fotografía realizada a través del microscopio del espectrómetro Raman T64000 de el primero de los puntos donde se realizaron medidas en la muestra GD 349.

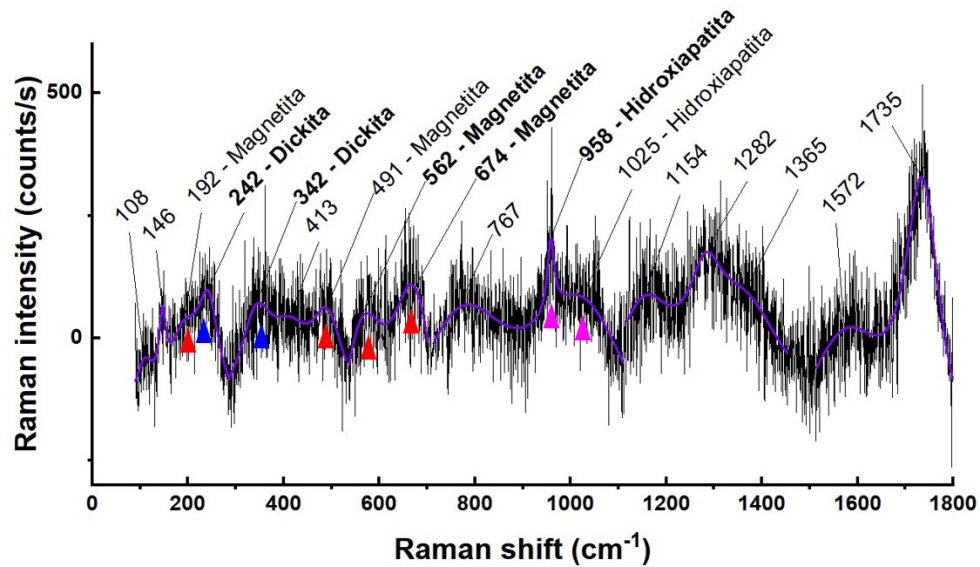
La primera medida del punto *a*, en la figura 3.20, se aprecian en primer lugar los dos picos que se han venido asignando a la magnetita, más claramente visibles en la figura 3.20b. Además de esos dos aparecen otros dos picos de menor intensidad que se corresponden a la magnetita (ver A.4). Por otra parte se observan dos de los picos que caracterizan a la dickita, en azul, tal y como se ha asignado en otras muestras anteriores (ver A.3). Finalmente, se puede observar el pico estrecho en 958cm^{-1} que corresponde a la hidroxiapatita. Es notable observar que, de nuevo, este pico aparece desplazado respecto a los valores tabulados para la hidroxiapatita (ver A.1b).

En la segunda medida del punto *a* (figura 3.21) se aprecian los dos picos que vienen caracterizando a la magnetita, ambos con una FWHM de aproximadamente 60cm^{-1} . Otro pico un poco más hacia la izquierda de similar anchura también corresponde a los asignados a la magnetita. En esta misma muestra aparecen los picos que identifican a la hematita. El pico de 253cm^{-1} es el más estrecho de los tres, con apenas 21cm^{-1} de FWHM, mientras que la Lorentziana necesaria para ajustar el de 222cm^{-1} es mucho más ancha. La identificación de estos picos resulta más sencilla si se observa la figura 3.21b, donde la curva de luminiscencia ha sido sustraída para que se aprecien mejor los picos señalados.

En el punto *b* de la muestra GD 349 (figura 3.22) se vuelve a observar el problema del ruido, pero a pesar de ello se pueden identificar relativamente bien los picos característicos de los minerales que se han estudiado en este trabajo. El pico de la hidroxiapatita vuelve a ser tan claro y fino como en las muestras iniciales, y aparece junto a otro de los picos más débiles que

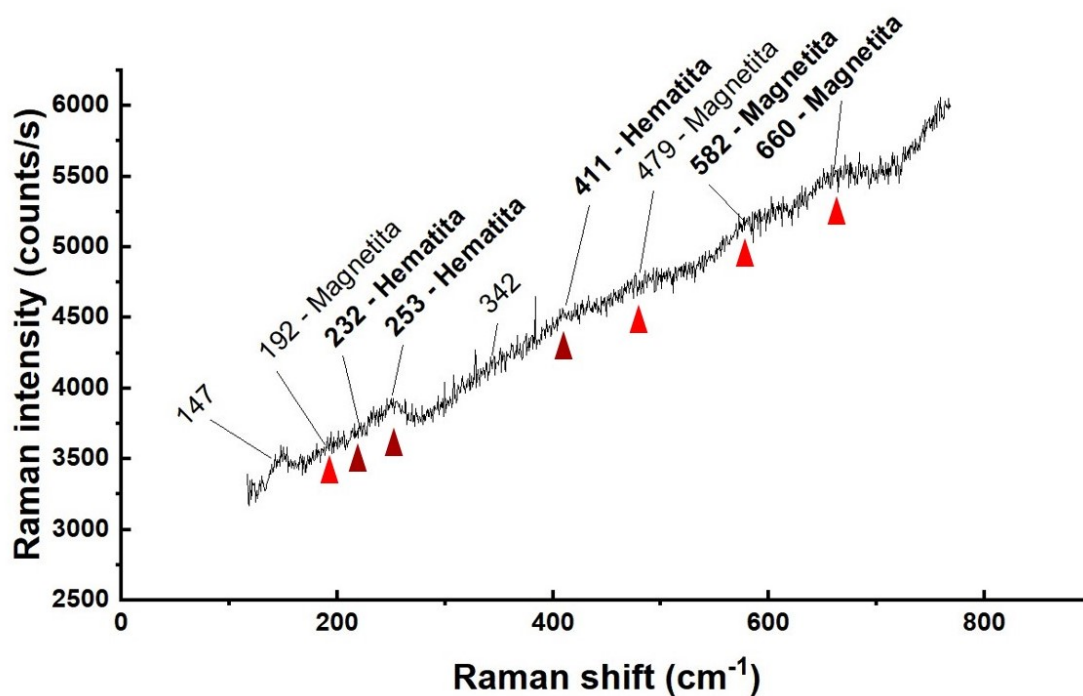


(a) Espectro original.

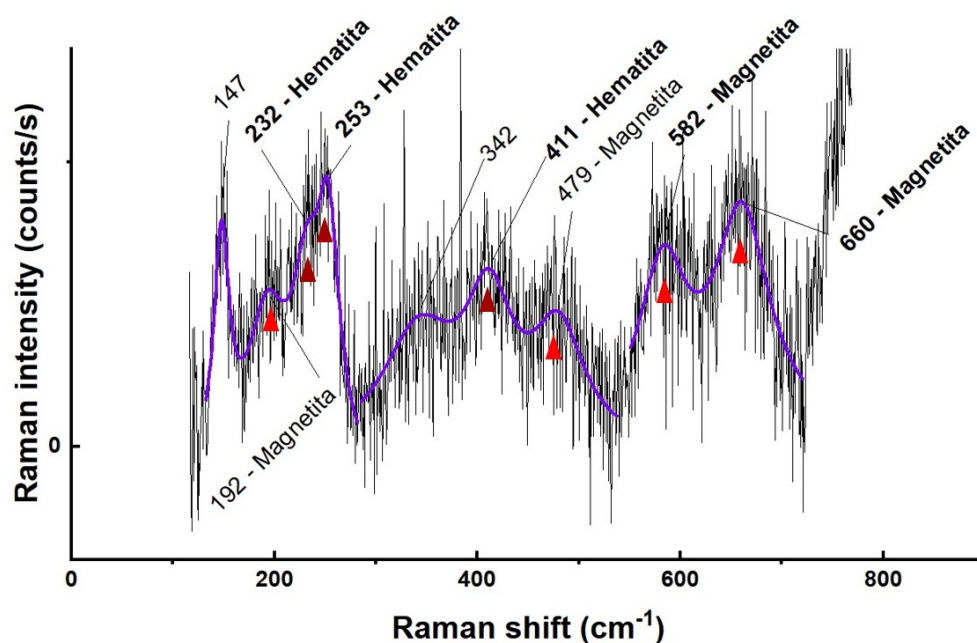


(b) Espectro donde la baseline ha sido sustraída. En color morado se remarca la suma de los picos ajustados para una mejor visualización.

Figura 3.20: Espectros de picos de intensidad Raman para el punto *a1* de la muestra GD 349. En negrita los picos que identifican a la dickita, la magnetita y la hidroxiapatita.



(a) Espectro original.



(b) Espectro donde la baseline ha sido sustraída. En color morado se remarca la suma de los picos ajustados para una mejor visualización.

Figura 3.21: Espectros de picos de intensidad Raman para el punto *a2* de la muestra GD 349.

En negrita los picos que identifican a la magnetita y la hematita.

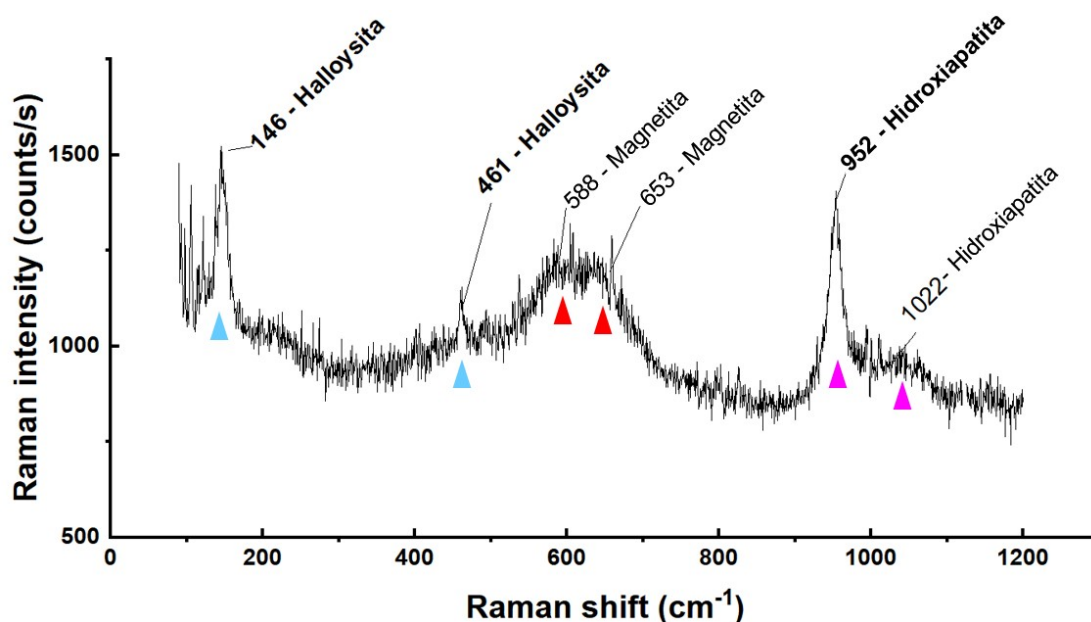


Figura 3.22: Espectro de picos de intensidad Raman para el punto *b* de la muestra GD 349. Aparecen los picos característicos de halloysita, magnetita e hidroxiapatita.

caracterizan el mineral. Contiguos y algo ensanchados aparecen los dos picos característicos de la magnetita, dentro de la variabilidad que la baja cristalinidad permite. Además de estos minerales ya mencionados, aparece por primera vez la halloysita. Como se ha comentado en anteriores muestras, es otro miembro de la familia de las kaolinitas, y se ha marcado en azul claro. El pico de 146cm^{-1} es el que identifica a la familia de estas arcillas [18], y el que aparece en 461cm^{-1} caracteriza particularmente a la halloysita.

La última muestra, figura 3.23, presenta menos fluorescencia que las anteriores. Por una parte, se observan los picos finos e intensos que caracterizan a la calcita, tal y como se ha visto en otras muestras. En este caso, además, se pueden ver los picos que permiten identificar a la magnetita.

Como sucede en otras muestras en las que hay presencia de magnetita, estos picos aparecen mucho más anchos que en otros minerales. El pico de 656cm^{-1} tiene una FWHM de 200cm^{-1} .

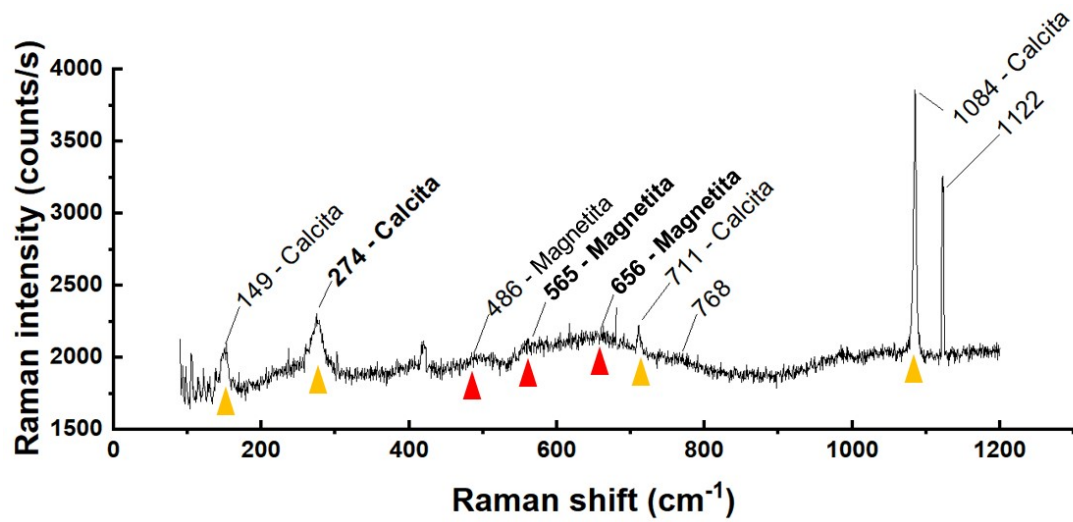


Figura 3.23: Espectro de picos de intensidad Raman para el punto *c* de la muestra GD 349. En **negrita** los picos característicos de la calcita y la magnetita.

4 Discusión y conclusiones

4.1. Discusión de resultados

Tras analizar cada uno de los espectros de intensidad Raman y asignar los picos que se corresponden a los minerales estudiados en este trabajo, los resultados han sido compilados en la tabla 4.1 para una visualización rápida. En el encabezado las muestras se han colocado en orden estratigráfico de abajo hacia arriba, tal y como se explica en la figura 2.3, para una fácil comparación.

La primera observación es que, como era de esperar, aparece ubicuamente carbonato de calcio. Es digno de mención que solo aparece en forma de calcita, no habiéndose encontrado signos de aragonito en ninguna de las muestras.

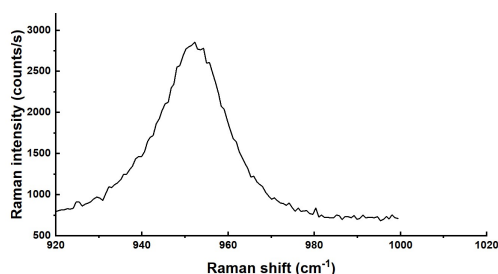
En segundo lugar, es destacable el análisis de la hidroxiapatita. Se aprecia la presencia de un pico entorno a 960cm^{-1} en cuatro puntos de las muestras estudiadas, que se corresponde al modo de estiramiento simétrico ν_1 del enlace $P-O$ [47] en el grupo fosfato. Sin embargo, tal y como se observa en la figura 4.1, este pico se desplaza entre unas muestras y otras. Una posible explicación a este fenómeno se encuentra en precursores de la hidroxiapatita que también posean este modo de vibración característico del grupo fosfato. Uno de ellos puede ser el fosfato de calcio amorfo, con fórmula $(Ca_3(PO_4))_2 \cdot nH_2O$, siendo n un valor entre 3 y 4.5. Estudios realizados mediante espectroscopía Raman con resolución temporal [47] concluyen que la transformación de fosfato de calcio a hidroxiapatita produce un desplazamiento del pico desde valores próximos a 950cm^{-1} hasta valores más cercanos a 960cm^{-1} .

	GD 250	GD 106	GD 142	GD 349
	558, 629			562, 674
Magnetita	583,660	591, 687		582, 660
	573, 659	567, 685		588, 656
	573, 678			565, 656
Hematita		222, 413		232, 411
		222, 281		
Dickita		230, 279		242, 342
Halloysita				146, 461
				958
Hidroxiapatita	960	950		952
		463		
Illita	462	493		
			458	
α -SiO ₂			463	
Calcita	279		279	274
Moscovita	257, 402			

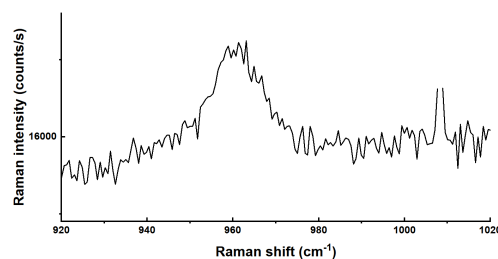
Tabla 4.1: Se muestran los valores de los picos identificativos de cada mineral en el punto de cada muestra en la que se han asignado.

Además de ese tipo de sustituciones, también cabe la posibilidad de que existan reemplazamientos de los grupos fosfato o hidroxilo por grupos carbonato [10], siendo una de las evidencias de este fenómeno el aumento de la FWHM, que puede observarse en algunos de los espectros de la figura 4.1. Además, esta impresión queda reforzada al analizar la muestra GD 250 *c2*, donde se observa un pico de cierta anchura en 1077cm^{-1} , lo cual se podría asignar a la combinación del modo ν_1 del carbonato con el modo ν_3 del fosfato [10].

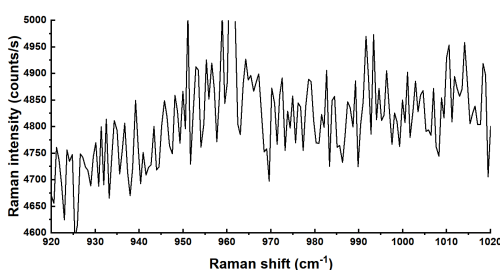
Los resultados mostrados indican la presencia de variaciones debidas a sustituciones y de la propia hidroxiapatita en diferentes puntos de la estratigrafía. La transformación es regulada por las condiciones físico-químicas, principalmente la concentración de Ca y PO_4 , el pH y la temperatura [47].



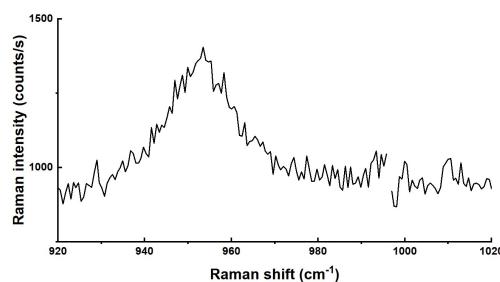
(a) Muestra GD 106, punto *a*. El pico está centrado en 950cm^{-1} .



(b) Muestra GD 250, punto *c*. El pico está centrado en 960cm^{-1} .



(c) Muestra GD 349, punto *a2*. El pico está centrado en 958cm^{-1} .



(d) Muestra GD 349, punto *b*. El pico está centrado en 952cm^{-1} .

Figura 4.1: Comparación de los cuatro espectros en los que aparece el pico característico de la hidroxiapatita.

Respecto a las arcillas, se han encontrado evidencias de la presencia de dos polimorfos de la kaolinita, la dickita y la halloysita, tanto en análisis Raman como en difracción de rayos X. Los análisis realizados sobre muestras del mismo yacimiento con anterioridad no habían sido capaces de discernir entre las distintas estructuras de estos compuestos, por lo que esto puede ya considerarse un pequeño avance. A la hora de examinar la composición de los sedimentos de cuevas y yacimientos paleontológicos es necesario realizar un análisis de la génesis de los minerales y arcillas presentes, como parte del proceso de estudio de la historia geológica de la zona [43]. El origen de las arcillas en una cueva puede ser debido al transporte fluvial de sedimentos, la erosión del lecho de roca o incluso la formación dentro de la misma cueva [43]. La complejidad de estos procesos nos lleva a pensar que un estudio más detallado sobre la génesis de las arcillas presentes en el yacimiento es necesario a la hora de comprender su proceso de formación.

Otra cuestión destacable es la presencia de SiO_2 en todos los difractogramas de rayos X (ver las abundancias tabuladas en 3.1) frente a la aparentemente escasa presencia de cuarzo en los resultados Raman. Esta disonancia no es tal, pues la difracción de rayos X y la espectrometría Raman no escanean las muestras de la misma manera. Los rayos X son una sonda promedio, mientras que la técnica Raman es una sonda local. Esto solo permite obtener información de los puntos analizados, cuyo diámetro es poco más que una micra. Es analizando el conjunto de la muestra en polvo cuando se aprecia la concentración de sílice. No obstante, respecto a este tema, pudiera ser interesante un futuro análisis más detallado de la presencia de cuarzo y de las posibles variaciones polimórficas en diferentes puntos del yacimiento.

Finalmente llegamos a la presencia de óxidos de hierro, el tema por el que se inició este estudio. Tanto los resultados de rayos X como la espectroscopía Raman confirman la presencia de magnetita, ya conocida por los investigadores del yacimiento. Es destacable, sin embargo, la presencia de hematita en los estratos superiores en lo que parecen proporciones en aumento (ver abundancias en la tabla 3.1) hasta aproximarse a las de la magnetita. Una de las posibles explicaciones de este fenómeno es un proceso de oxidación de la magnetita, ya sea debido a una diagénesis por cambios ambientales, o tal vez por procesos biogénicos. Desde el CENIEH se atribuye este fenómeno a un factor ‘climático’ o ambiental, puesto que la magnetita proviene mayoritariamente de los alrededores transportada por el agua hacia el interior de la cueva. Esto

hace que no se haya podido determinar el punto en el que se produjo la formación de hematita. Estas cuestiones se presentan como un interesante punto de partida para un estudio más profundo del origen de este óxido de hierro en los yacimientos.

4.2. Conclusiones

Inicialmente, este trabajo pretendía ser una primera aproximación del uso de la técnica Raman en muestras procedentes de los Yacimientos de la Sierra de Atapuerca, donde apenas se había empleado con anterioridad. El objetivo elegido fue el estudio de los óxidos de hierro, con intención de discernir entre posibles fases polimórficas, variaciones estructurales o tensionales, abundancia...

El desarrollo del trabajo nos ha llevado a dirigir la mirada a otros componentes de los sedimentos, realizando interesantes hallazgos sobre las arcillas, los fosfatos o el cuarzo que no se contemplaban en el planteamiento inicial. Tal vez alguno de estos descubrimientos sean base para futuros estudios Raman sobre la naturaleza y formación de los sedimentos de Gran Dolina o de otros yacimientos.

Lo que queda patente, tal y como se pretendía, es la utilidad y practicidad de emplear la espectroscopía Raman en el estudio de muestras arqueo-paleontológicas, dejando la puerta abierta a descubrimientos y nuevas investigaciones.

Bibliografía

- [1] ADAMS, F., AND BARBANTE, C. *Chemical imaging analysis*. Elsevier, New York, 2015.
- [2] ASHCROFT, N. W., AND MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Holt-Saunders, Fort Worth, 1976.
- [3] BELLOT-GURLET, L., ET AL. Raman spectroscopy in art and archaeology. *Journal of Raman Spectroscopy* 37 (2006), 962–965.
- [4] BERMÚDEZ DE CASTRO, J. M., ET AL. A hominid from the Lower Pleistocene of Atapuerca, Spain: Possible ancestor to Neandertals and modern humans. *Science* 276 (1997), 1392–1395.
- [5] BERSANI, D., LOTTICI, P. P., AND MONTENERO, A. Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses. *Journal of Raman Spectroscopy* 30 (1999), 355–360.
- [6] BLANCO-GARCÍA, S., AGUADO, F., GONZÁLEZ, J., AND RODRIGUEZ, F. A Raman study of the pressure-induced densification of SiO₂-based glass-ceramics. *Journal of Physics: Condensed Matter* 30 (2018), 304002.
- [7] BOUCHERIT, N., HUGOT-LE GOFF, A., AND JOIRET, S. Raman studies of corrosion films grown on Fe and Fe-6Mo in pitting conditions. *Corrosion Science* 32 (1991), 497–507.
- [8] CAMPAÑA, I., ET AL. New interpretation of the Gran Dolina-TD6 bearing Homo antecessor deposits through sedimentological analysis. *Scientific Reports* 6 (2016).

- [9] CAMPAÑA, I., ET AL. Pleistocene sedimentary facies of the Gran Dolina archaeo-paleoanthropological site (Sierra de Atapuerca, Burgos, Spain). *Quaternary International* 433 (2017), 68–84.
- [10] CAMPAÑA, I., ÁLVARO GALLO, A., GONZÁLEZ-SIERRA, S., AND PÉREZ-GONZÁLEZ, A. Descripción de niveles ricos en fosfatos en el registro estratigráfico del yacimiento de Galería (Atapuerca, Burgos). *Macla: revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 16 (2012), 24–25.
- [11] CARBONELL, E., ET AL. The pleistocene site of Gran Dolina, Sierra de Atapuerca, Spain: a history of the archaeological investigations. *Journal of Human Evolution* 37 (1999), 313–324.
- [12] CARBONELL, E., ET AL. The first hominin of Europe. *Nature* 452 (2008), 465–469.
- [13] DE FARIA, D. L. A., VENÂNCIO SILVA, S., AND DE OLIVEIRA, M. T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy* 28 (1997), 873–878.
- [14] DEGIORGI, L., BLATTER-MÖRKE, I., AND WACHTER, P. Magnetite: Phonon modes and the Verwey transition. *Phys. Rev. B* 35 (1987), 5421–5424.
- [15] DOWNS, B. Muscovite R040124. RRUFF database. <https://rruff.info/R040124>.
- [16] DUVAL, M., ET AL. The first direct ESR dating of a hominin tooth from Atapuerca Gran Dolina TD-6 (Spain) supports the antiquity of Homo antecessor. *Quaternary Geochronology* 47 (2018), 120–137.
- [17] DÜNNWALD, J., AND OTTO, A. An investigation of phase transitions in rust layers using Raman spectroscopy. *Corrosion Science* 29 (1989), 1167–1176.
- [18] FROST, R. L. Fourier Transform Raman spectroscopy of kaolinite, dickite and halloysite. *Clays and Clay Minerals* 43 (1995), 191–195.
- [19] FROST, R. L., AND RINTOUL, L. Lattice vibrations of montmorillonite: an FT Raman and X-ray diffraction study. *Applied Clay Science* 11 (1996), 171–183.

- [20] GASPAROV, L. V., ET AL. Infrared and Raman studies of the Verwey transition in magnetite. *Phys. Rev. B* 62 (2000), 7939–7944.
- [21] GATES-RECTOR, S., AND BLANTON, T. The powder diffraction file: a quality materials characterization database. *Powder Diffraction* 34 (2019), 352–360.
- [22] GRAVES, P., JOHNSTON, C., AND CAMPANIELLO, J. Raman scattering in spinel structure ferrites. *Materials Research Bulletin* 23 (1988), 1651–1660.
- [23] GRAŽULIS, S., ET AL. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Research* 40 (2012), D420–D427.
- [24] GUPTA, R., SOOD, A. K., METCALF, P., AND HONIG, J. M. Raman study of stoichiometric and Zn-doped Fe_3O_4 . *Phys. Rev. B* 65 (2002), 104430.
- [25] GUTIÉRREZ CANO, V. *Caracterización físico-química y espectroscópica de recubrimientos cerámicos avanzados y nanotermómetros*. PhD thesis, Universidad de Cantabria, 2019.
- [26] HART, T., ADAMS, S., AND TEMPKIN, H. *Proceedings of the 3rd International Conference on Light Scattering in Solids*. Flammarion, 1976, pp. 254–258.
- [27] JUBB, A. M., AND ALLEN, H. C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2 (2010), 2804–2812.
- [28] KARKANAS, P., BAR-YOSEF, O., GOLDBERG, P., AND WEINER, S. Diagenesis in prehistoric caves: the use of minerals that form in situ to assess the completeness of the archaeological record. *Journal of Archaeological Science* 27 (2000), 915–929.
- [29] KARKANAS, P., AND GOLDBERG, P. *Reconstructing archaeological sites*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, 2019.
- [30] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*, 8 ed. Wiley, Hoboken, 2004.

- [31] LAFUENTE, B., DOWNS, R., YANG, H., AND STONE, N. The power of databases: the RRUFF project. In *Highlights in Mineralogical Crystallography*, T. Armbruster and R. Danisi, Eds. W. de Gruyter, Berlin, 2015, ch. 1, pp. 1–30.
- [32] LEWIS, I. R., AND EDWARDS, H. G. M. *Handbook of Raman spectroscopy*. Marcel Dekker, 2001.
- [33] LI, J.-M., HUAN, A. C. H., WANG, L., DU, Y.-W., AND FENG, D. Interface effects on magnetoresistance and magnetic-field-reduced Raman scattering in magnetite. *Phys. Rev. B* 61 (2000), 6876–6878.
- [34] LIU, H., ET AL. Mechanism of Mn incorporation into hydroxyapatite: Insights from SR-XRD, Raman, XAS, and DFT calculation. *Chemical Geology* 579 (2021), 120–354.
- [35] NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, 2008.
- [36] OHTSUKA, T., KUBO, K., AND SATO, N. Raman spectroscopy of thin corrosion films on iron at 100 to 150 C in air. *CORROSION* 42 (1986), 476–481.
- [37] ORTEGA, A. I., ET AL. Atapuerca karst and its paleoanthropological sites. In *Landscapes and Landforms of Spain. World Geomorphological Landscapes.*, F. Gutiérrez and M. Gutiérrez, Eds. Springer, 2014, pp. 101–111.
- [38] PAN, Y., HU, L., AND ZHAO, T. Applications of chemical imaging techniques in paleontology. *National Science Review* 6 (2018), 1040–1053.
- [39] PARÉS, J., ET AL. Chronology of the cave interior sediments at Gran Dolina archaeological site, Atapuerca (Spain). *Quaternary Science Reviews* 186 (2018), 1–16.
- [40] PARÉS, J., ET AL. Comparing depositional modes of cave sediments using magnetic anisotropy. *Journal of Archaeological Science* 123 (2020), 105–241.
- [41] PARÉS, J., AND PÉREZ-GONZÁLEZ, A. Paleomagnetic age for hominid fossils at Atapuerca archaeological site, Spain. *Science* 269 (1995), 830–832.

- [42] PERESANI, M., ET AL. An ochered fossil marine shell from the Mousterian of Fumane cave, Italy. *PLoS ONE* 8 (2013).
- [43] POLYAK, V., AND GÜVEN, N. Clays in caves of the Guadalupe Mountains, New Mexico. *Journal of Cave and Karst Studies* 62 (2000), 120–126.
- [44] SCHRADER, B. *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*. VCH, Weinheim, 1995.
- [45] SHEBANOVA, O. N., AND LAZOR, P. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe_2O_4): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry* 174 (2003), 424–430.
- [46] SMITH, P., ET AL. De arriba abajo: estudio integral de la cerámica prehistórica de la cueva 3167 (Matienzo, Cantabria, norte de España). *Munibe (Antropología-Arkeología)* 65 (2014), 99–115.
- [47] STAMMEIER, J. A., PURGSTALLER, B., HIPPLER, D., MAVROMATIS, V., AND DIETZEL, M. In-situ Raman spectroscopy of amorphous calcium phosphate to crystalline hydroxyapatite transformation. *MethodsX* 5 (2018), 1241–1250.
- [48] THIERRY, D., PERSSON, D., LEYGRAF, C., BOUCHERIT, N., AND HUGOT-LE GOFF, A. Raman spectroscopy and XPS investigations of anodic corrosion films formed on FeMo alloys in alkaline solutions. *Corrosion Science* 32 (1991), 273–284.
- [49] VERBLE, J. L. Temperature-dependent light-scattering studies of the Verwey transition and electronic disorder in magnetite. *Phys. Rev. B* 9 (1974), 5236–5248.

A Apéndice

A.1. Tablas de referencia

A continuación se muestran, recogidos en tablas, los picos de intensidad Raman empleados para identificar cada uno de los minerales presentes en las muestras analizadas. También aparecen tabulados ciertos minerales que no han sido identificados en las muestras, pero cuya ausencia es también parte de las conclusiones obtenidas con este trabajo.

Algunos de los datos proceden del análisis de espectros Raman obtenidos en la base de datos RRUFF [31], mientras que otros provienen de diversos artículos, o son una combinación de ambas fuentes. En todas las tablas se destacan en negrita los picos cuya intensidad o singularidad permite identificarlos unívocamente como propios del compuesto.

Calcita	Aragonito
150	140
276-280	150
708-712	178
1085	188
	204-208
	246
	257
	270
	700-703
	715
	1085-1087

(a) Picos de intensidad Raman de dos de las fases polimórficas del carbonato de calcio, obtenidas de la base de datos RRUFF [31].

Hematita	Hidroxiapatita
229	430.0
249	444.9
295	579.3
302	591.0
414	607.5
500	961.5
615	1028.8
660	1047.1
	1075.6

(b) Picos de intensidad Raman de la hematita [27] y la hidroxiapatita [34].

Tabla A.1: Valores tabulados de las fases del carbonato de calcio, la hematita y la hidroxiapatita.

α	Coesita	Stishovita	Cristobalita	Tridimita	Sílice vítrea
128	116	231	114	210	440
206	151	589	230	304	492
264	176	753	273	349	606
354	204		286	431	800
390	269		420	799	1060
450	326		780	1073	
464	355		792		
697	427		1075		
796	466				
808	521				
1069	661				
1162	787				
	795				
	815				
	838				
	1065				
	1144				
	1164				

Tabla A.2: Valores de los picos de intensidad Raman correspondientes a diferentes fases del cuarzo [6].

Kaolinita	Halloysita	Dickita	Illita	Montmorillonita	Moscovita
129	120	120	205	95	150
142	127	131	264	200	168
395	129	143	283	275	195
426	143	235	356	450	214
509	205	275-280	395-398	710	261
636	459	340	465	790	314
704	703	432	513-517	840	384
752	744	459	649	910	408
785	792	744	699-704-708	1130	471
915	910	794	756		560
936	1043	914	780		614
1020		1020	793		
1043			1145		
1110			1161		

Tabla A.3: Valores de los picos de intensidad Raman correspondientes a las arcillas de la familia de las kaolinitas [18], la montmorillonita [19] y la moscovita [15].

Referencia		Raman shift (cm ⁻¹)					
Verble et al. [49]		680	560	420	320	300	
Boucherit et al. [7]		670	550				
Hart et al. [26]		676	550	472	420	320	298
Dunnwald and Otto [17]	1322	676	550	470	418	319	298
Ohtsuka et al. [36]		665	540				
Thierry et al. [48]		670	550				
de Faria et al. [13]		662.7	533.6		301.6		
Gasparov et al. [20]		670	540		308	193	193
Degiorgi et al. [14]		672	542	462	410	318	160 160
Graves et al. [22]		706	570	490	336	226	226
Li and Huan [33]		665	540		311		
Bersani et al. [5]		666	541		311		
Gupta et al. [24]		669	540	410	300		
Shebanova et al. [45]		668	538		306	193	193

Tabla A.4: Valores de los picos de intensidad Raman provenientes de diversas medidas de la magnetita [45]. En cada línea se encuentra la fuente del correspondiente estudio.